

Universität Stuttgart

**Entwicklung einer Zelle für
in situ-Ramanspektroskopie an
Lithium-Ionen-Batterien**

*Development of a cell casing for in situ raman spectroscopy
in lithium-ion batteries*

Masterarbeit

Frieder Warth

03.11.2015 - 02.05.2016

Prüfer: Prof. Dr. rer. nat. K. Andreas Friedrich

Betreuer: M. Sc. Miriam Steinhauer



**Deutsches Zentrum
für Luft- und Raumfahrt**
German Aerospace Center

Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR)

Institut für Technische Thermodynamik

Elektrochemische Energietechnik

Pfaffenwaldring 38 - 40

D-70569 Stuttgart

Kurzfassung

Elektrolyte und Elektroden spielen als Aktivmaterial eine Hauptrolle zur Verbesserung von Lithium-Ionen-Batterien in Bezug auf Langlebigkeit, Sicherheit und Erhöhung der Energiedichte. Um Materialveränderungen direkt im Betrieb sehen zu können kommen verstärkt *in situ*-Messmethoden zum Einsatz. Damit lassen sich Veränderungen innerhalb der Batterie während der Entladung und Ladung mitverfolgen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein *in situ*-Zellgehäuse für die Ramanspektroskopie konstruiert und Messungen an kommerziellen Graphitelektroden durchgeführt.

Zur Konstruktion des Zellgehäuse wurde einer im Labor üblichen Batterietestzelle ein Fenster aus Quarzglas eingesetzt. Mit Hilfe eines Lichtleiters und einem Superhead von Horiba[®] konnte das Objektiv auf die Elektrode ausgerichtet werden. Der Laser wurde mit einem Translationstisch millimetergenau fokussiert. Mit diesem Messaufbau wurde eine kommerzielle Graphitelektrode der Firma Customcells[®] gegen reines Lithium untersucht. Es wurde ein Elektrolyt von Sigma-Aldrich[®] mit einer Zusammensetzung von 1:1 vol% EC:DEC mit 1M $LiPF_6$ verwendet. Anhand der Veränderungen im Ramanspektrum konnte die Einlagerung der Lithium-Ionen in die Elektrode mitverfolgt werden. Für weiter Informationen, wie Beispielsweise über die Ablagerung von Zersetzungsprodukte des Elektrolyten, ist eine Verstärkung der Signale notwendig. So wurden unter Einsatz von Silber-Nanopulver erste Versuche mit oberflächenverstärkter Ramanspektroskopie (SERS) durchgeführt. Durch eine Signalüberlagerung von Graphit und dem Oberflächenstabilisator des Nanopulvers konnten kaum Änderung im Ramanspektrum beobachtet werden.

Abstract

Electrolytes and electrodes play an important role for further improvements of lithium-ion batteries in concerning lifetime, safety and increase in the specific energy. To observe changes in the materials during operation *in situ*-measurements are used. Thereby it is possible to observe changes inside the batterie, while charging and discharging. This work reports the construction of an *in situ*-cell case for raman spectroscopy and the measurements with a commercial graphite electrode.

Therefore a window of silica glass was build into a common batterie testcase. The objectiv of the raman spectrometer was orientend on the electrode with the help of an optical fiber and a superhead by Horiba[®]. The Laser was focused precisely with a translation stage. With this setting a high energy graphit electrode by Customcells[®] was analyzed. An electrolyte by Sigma-Aldrich[®] with a composition of 1:1 vol% EC:DEC with 1M $LiPF_6$ was used. Based on the changes in the raman spectrum the lithium intercalation in the electrode was observed. For further informations, for example the decompostion products of the electrolyte, a signal enhancing is necessary. Surface enhanced raman spectroscopy (SERS) with the use of silver nanopowder has been performed. Due to the signal overlap of the graphite and the surface stabilizer of the nanopowder, no changes in the raman signal were observed.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|--|-----------|
| Kurzfassung | I |
| Abstract | II |
| Symbol- und Abkürzungsverzeichnis | V |
| 1 Einleitung | 1 |
| 2 Grundlagen | 4 |
| 2.1 Akkumulatoren | 4 |
| 2.1.1 Thermodynamische Grundlagen | 5 |
| 2.1.2 Lithium-Ionen-Akkumulatoren | 10 |
| 2.1.3 Elektrodenmaterialien | 11 |
| 2.1.4 Elektrolyt und Solid Electrolyte Interphase (SEI) | 16 |
| 2.1.5 Zyklovoltammetrie | 19 |
| 2.2 Ramanspektroskopie | 19 |
| 2.2.1 <i>In situ</i> / <i>Ex situ</i> - Messungen | 21 |
| 2.2.2 Oberflächenverstärkte Ramanspektroskopie | 22 |
| 2.2.3 Dichte-Funktional-Theorie (DFT) | 23 |
| 3 Entwicklung einer <i>in situ</i>-Testzelle für die Ramanspektroskopie | 25 |
| 3.1 Anforderungen an Materialien und Konstruktion | 25 |
| 3.2 Funktionsweise des <i>in situ</i> -Zellgehäuse | 26 |
| 3.3 Aufbau der elektrochemischen Komponenten | 29 |
| 3.3.1 Anode | 29 |
| 3.3.2 Separator | 30 |
| 3.3.3 Elektrolyt | 30 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 3.4 | Eingliederung in den Messaufbau des Ramanspektrometers | 31 |
| 3.5 | Auswahl der Materialien für die oberflächenverstärkte Ramanspektroskopie | 32 |
| 4 | Experimentelle Arbeit | 35 |
| 4.1 | Identifikation der Ramanbanden | 35 |
| 4.1.1 | <i>Ex situ</i> -Ramanmessungen der Komponenten | 35 |
| 4.1.2 | Vergleich Berechnungen/Simulation | 39 |
| 4.1.3 | Literatur | 40 |
| 4.2 | Einfluss der <i>in situ</i> -Ramanzelle auf das elektrochemische Verhalten . | 43 |
| 4.3 | <i>In situ</i> -Messungen | 44 |
| 4.3.1 | <i>In situ</i> -Messungen mit konstantem Strom | 45 |
| 4.3.2 | <i>In situ</i> -Messung mit konstanter Spannungsänderung | 48 |
| 4.3.3 | Oberflächenverstärkte <i>in situ</i> -Messung | 51 |
| 5 | Zusammenfassung | 54 |
| 6 | Fazit und Ausblick | 56 |
| | Literaturverzeichnis | 58 |
| | Literaturverzeichnis | 58 |
| | Abbildungsverzeichnis | 61 |
| | Tabellenverzeichnis | 63 |
| | Danksagung | 64 |
| | Selbständigkeitserklärung | 67 |

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

Abkürzungen

| | |
|------|---|
| SEI | Anoden-/Elektrolyt Grenzschicht (engl. „Solid Electrolyte Interphase”) |
| SERS | Oberflächenverstärkte Ramanspektroskopie (engl. „Surface-Enhanced Raman Spectroscopy”) |
| DFT | Dichte-Funktional-Theorie |

Chemische Symbole

| | |
|--------|--------------------------------------|
| Li | Lithium |
| Li^+ | Lithium-Ionen |
| Me | Metall |
| O | Sauerstoff |
| C | Kohlenstoff |
| Mn | Mangan |
| LCO | Lithium-Cobalt(III)-Oxid |
| LMO | Lithium-Mangan-Oxid |
| NCA | Lithium-Nickel-Cobalt-Aluminium-Oxid |

| | |
|----------|-----------------------------------|
| NMC | Lithium-Nickel-Mangan-Cobalt-Oxid |
| LFP | Lithium-Eisen-Phosphat |
| LTO | Lithium-Titan-Oxid |
| $LiPF_6$ | Lithium-Hexafluorophosphat |
| EC | Ethylencarbonat |
| DEC | Diethylcarbonat |
| DMC | Dimethylcarbonat |
| EMC | Ethylmethylcarbonat |
| Ag | Silber |
| Au | Gold |
| Cu | Kupfer |
| PVP | Polyvinylpyrrolidone |

Formelzeichen

| | | |
|--------|------------------|--|
| ϕ | $J\ mol^{-1}$ | elektrochemisches Potential |
| U | V | Zellspannung |
| G^0 | J | freie Reaktionsenthalpie bei Standardbedingungen |
| z | | Anzahl übertragener Elektronen |
| F | $A\ s\ mol^{-1}$ | Faradaykonstante (96 485,4 $A\ s\ mol^{-1}$) |
| U^0 | V | Zellspannung bei Standardbedingungen |
| T | $^{\circ}C$ | Temperatur |
| p_i | Pa | Partialdruck |

| | | |
|------------------|------------------------------|--|
| c_i | mol L^{-1} | Konzentration |
| a_i | | Aktivität der Spezies |
| R | $\text{J mol}^{-1} \text{K}$ | Gaskonstante ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{K}$) |
| I | A | Stromstärke |
| C | h^{-1} | C-Rate |
| C_N | As | Nennkapazität |
| U_{Nernst} | V | Nernstspannung |
| η | V | Überspannungen |
| η_{akt} | V | Aktivierungsüberspannung |
| η_{konz} | V | Konzentrationsüberspannungen |
| η_{ohm} | V | Ohmsche Überspannung |
| i_D | A cm^{-2} | Durchtrittstromdichte |
| i_0 | A cm^{-2} | Austauschstromdichte |
| i_d | A cm^{-2} | Diffusionsgrenzstromdichte |
| R | Ω | Ohmscher Widerstand |
| C^{th} | As | theoretische Kapazität |
| E^{th} | Wh | theoretische Energie |
| C_m | As | spezifische Kapazität |
| C_V | As | volumetrische Kapazität |
| $\eta_{coulomb}$ | % | Coulombsche Effizienz |
| ω | cm^{-1} | Wellenzahl |

1 Einleitung

Der globale Klimawandel wird auf den Treibhauseffekt von Treibhausgasen wie Kohlenstoffdioxid (CO_2) zurückgeführt. Zur Reduzierung des Ausstoßes der Treibhausgasen und zur Förderung von Erneuerbaren Energien verabschiedete der deutsche Bundestag am 03. Juli 2014 das Erneuerbare-Energien-Gesetz. Hierbei wurde das Ziel formuliert, den Anteil des aus erneuerbaren Energien erzeugten Stroms am Bruttostromverbrauch bis zum Jahr 2045 auf 45 % zu steigern [1]. Wie in Abbildung 1.1 zu sehen, unterliegt die Stromproduktion von Photovoltaik und Windkraft, durch das Wetter, starken Schwankungen auf kleinen und großen Zeitskalen. Um diese Fluktuationen in der Stromproduktion zu glätten und den benötigten Strom unabhängig von der Produktionszeit bereitstellen zu können, sind günstige, langlebige und sichere elektrische Energiespeicher nötig. Hier kommen unter anderem Li-Ionen-Akkumulatoren zum Einsatz, welche eine hohe Energieeffizienz von 94 % bis 99 % und eine niedrige Selbstentladung von 2 % pro Monat aufweisen [2].

Ferner haben sich die Staaten der Europäischen Union zum Ziel gesetzt, bei Personenkraftwagen bis zum Jahr 2020 den Ausstoß von CO_2 auf 95 g km^{-1} zu reduzieren [3]. Mit dem derzeitigen Strommix in Europa ist dieses Ziel nur durch rein batteriebetriebene Elektroautos zu erreichen. Hier kommen aus Kostengründen, wegen ihrer hohen spezifischen Energie (derzeit ungefähr $0,1 \text{ kWh kg}^{-1}$) und ihrer hohen volumetrischen Energiedichte Lithium-Ionen-Akkumulatoren zum Einsatz [4].

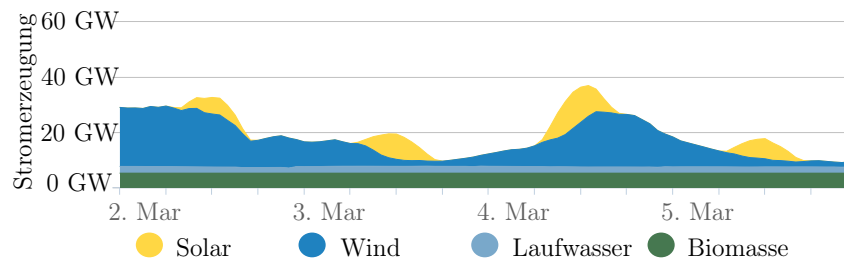


Abbildung 1.1: *Stromerzeugung aus Solar, Wind, Laufwasser und Biomasse vom 2-6 März 2016 in Deutschland [5].*

Auch die weltweite Bestandsentwicklung von Elektroautos, wie in Abbildung 1.2 dargestellt, zeigt den Bedarf an leistungsfähigen und günstigen Akkumulatoren.

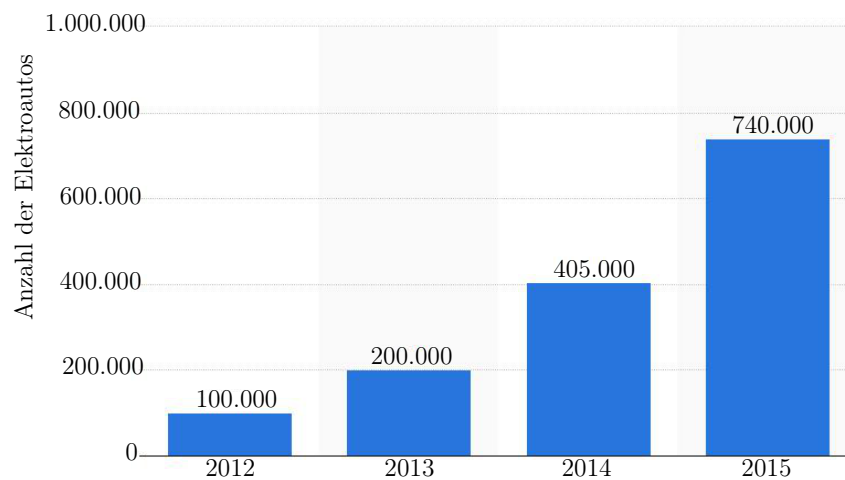


Abbildung 1.2: *weltweite Bestandsentwicklung Elektroautos [6].*

Die vorangegangenen beiden Beispiele zeigen welche Bedeutung Batterietechnologien für Politik und Wirtschaft besitzen. Für die Verbesserung von marktablierten Batteriesystemen, sowie zur Erforschung neuer Batterietechnologien sind Charakterisierungsmethoden von großer Bedeutung. *In situ*-Messmethoden sind hierbei sehr attraktiv, da mit ihnen Änderungen in der Batterie während des Lade- bzw. Ent-

ladevorgangs beobachtet werden können, ohne Einflüsse von Relaxierung und Verschmutzungen [7].

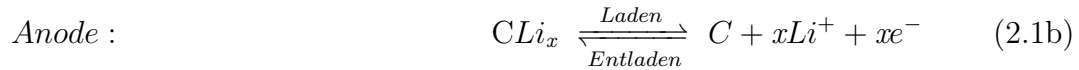
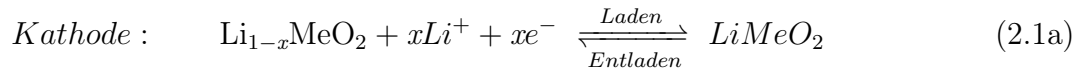
Diese Arbeit behandelt die Konstruktion einer *in situ*-Testzelle für die Raman-spektroskopie und die Validierung durch die Untersuchung einer Graphitelektrode. Hierbei wird die Interkalation der Lithium-Ionen in die Graphitelektrode beobachtet. Ferner werden erste Versuche durchgeführt mit Hilfe der oberflächenverstärkten Ramanspektroskopie weitere Veränderung der Batteriebestandteile während der Entladung und Ladung beobachten zu können.

2 Grundlagen

In diesem Kapitel werden die Grundlagen der Batterietechnik und der Ramanspektroskopie erläutert.

2.1 Akkumulatoren

Akkumulatoren besitzen die Fähigkeit Energie zu speichern indem sie elektrische in chemische Energie umwandeln. Sie werden auch als Sekundärzellen bezeichnet und können mehrmals ge- und entladen werden. Der erste kommerzielle Akkumulator war der Blei-Säure-Akkumulator und wurde 1859 von Gaston Planté entwickelt. Er wird auch heute noch produziert und verwendet. Das Funktionsprinzip basiert auf dem der Galvanischen Zelle, bei welcher die Oxidation und Reduktion räumlich getrennt ablaufen [8]. In der Batterietechnik wird die Elektrode, an der beim Entladen die Oxidation stattfindet als Anode und die Elektrode, an der die Reduktion stattfindet als Kathode bezeichnet. Beim Ladevorgang laufen die Reaktionen in die jeweils andere Richtung ab. Die nachfolgenden Reaktionsgleichungen zeigen die beiden Halbzellenreaktionen von Anode und Kathode eines Li-Ionen-Akkumulators [9].



2.1.1 Thermodynamische Grundlagen

Jede der beiden Reaktionen führt zu einer Differenz des elektrischen Potentials (ϕ) zwischen Elektrode und Elektrolyt. Die Differenz der Potentiale der beiden Halbzellen ergeben wiederum die Zellspannung (U), wie in Gleichung 2.2b beschrieben [10].

$$\Delta\phi = \phi_{\text{Elektrode}} - \phi_{\text{Elektrolyt}} \quad (2.2a)$$

$$U = \Delta\phi_{\text{Kathode}} - \Delta\phi_{\text{Anode}} \quad (2.2b)$$

Die Änderung in der freien Reaktionsenthalpie (G^0) der Reaktanten bei Standardbedingungen ist die treibende Kraft, welche es dem Akkumulator ermöglicht elektrische Energie bereitzustellen. Sie wird durch Gleichung 2.3 beschrieben [11].

$$\Delta G^0 = -zFU^0 \quad (2.3)$$

mit z = Ladungszahl der Zellreaktion
 F = Faradaykonstante (96 487 C)
 U^0 = Zellpotential bei Standardbedingungen

Die elektrochemische Spannungsreihe führt die Standardpotentiale (bei 25 °C) der Halbzellenreaktionen an den Elektroden auf und ist in Tabelle 2.1 dargestellt.

Tabelle 2.1: Standard-Potentiale der Reaktionen an den Elektroden bei 25 °C [11].

| Halbzellenreaktion | U^0 / V | Halbzellenreaktion | U^0 / V |
|--|-----------|--|-----------|
| $Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li$ | -3,01 | $Tl^+ + e^- \rightleftharpoons Tl$ | -0,34 |
| $Rb^+ + e^- \rightleftharpoons Rb$ | -2,98 | $Co^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Co$ | -0,27 |
| $Cs^+ + e^- \rightleftharpoons Cs$ | -2,92 | $Ni^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ni$ | -0,23 |
| $K^+ + e^- \rightleftharpoons K$ | -2,92 | $Sn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn$ | -0,14 |
| $Ba^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ba$ | -2,92 | $Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb$ | -0,13 |
| $Sr^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Sr$ | -2,89 | $D^+ + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}D_2$ | -0,003 |
| $Ca^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ca$ | -2,84 | $H^+ + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}H_2$ | 0,000 |
| $Na^+ + e^- \rightleftharpoons Na$ | -2,71 | $Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$ | 0,34 |
| $Mg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mg$ | -2,38 | $\frac{1}{2}O_2 + H_2O + e^- \rightleftharpoons 2OH^-$ | 0,40 |
| $Ti^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ti$ | -1,75 | $Cu^+ + e^- \rightleftharpoons Cu$ | 0,52 |
| $Be^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Be$ | -1,70 | $Hg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg$ | 0,80 |
| $Al^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Al$ | -1,66 | $Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$ | 0,80 |
| $Mn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mn$ | -1,05 | $Pd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pd$ | 0,83 |
| $Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$ | -0,76 | $Ir^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Ir$ | 1,00 |
| $Ga^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Ga$ | -0,52 | $Br_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$ | 1,07 |
| $Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe$ | -0,44 | $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$ | 1,23 |
| $Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd$ | -0,40 | $Cl_2 + e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$ | 1,36 |
| $In^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons In$ | -0,34 | $Fe_2 + e^- \rightleftharpoons 2F^-$ | 2,87 |

Mit ihrer Hilfe lässt sich die Zellspannung bei Standardbedingungen U^0 durch die Differenz der Standardpotentiale der beiden Halbzellenreaktionen berechnen.

Weichen die Bedingungen von den Standardbedingungen ab, kann das Zellpotential für eine Reaktion $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$, wie in Gleichung 2.4, durch die Nernstgleichung beschrieben werden. Die Nernstgleichung berücksichtigt eine Abweichung in der Temperatur und bei den Aktivitäten. Bei Gasen ist die Aktivitätsänderung eine Abweichung im Partialdruck ($a_i = p_i / (101\,325 \text{ Pa})$) und bei gelösten Stoffen ist die Aktivitätsänderung eine Abweichung in der Konzentration ($a_i = c_i / (1 \text{ mol L}^{-1})$) [11].

$$U_{Nernst} = U^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \quad (2.4)$$

mit a_i = Aktivität der Spezies

R = Gaskonstante (8,314 J mol⁻¹ K)

T = absolute Temperatur

Die Stromstärke (I) wird in der Batterietechnik durch die sogenannte C-Rate (C) beschrieben. Diese gibt an welche Stromstärke notwendig ist, um eine Zelle innerhalb einer Stunde vollständig zu entladen bzw. auf Nennkapazität (C_N) zu laden ($x \cdot C = x \cdot (\frac{C_N}{1h})$). Die Abhängigkeit der Zellspannung von der Stromstärke ist in Abbildung 2.1 dargestellt. Bei Stromfluss treten Überspannungen (η) auf, welche die Spannung reduzieren, wie in Gleichung 2.5 dargestellt [10, 12].

$$U = U_{Nernst} - \eta_{akt} - \eta_{konz} - \eta_{ohm} - \eta_{\dots} \quad (2.5)$$

mit η_{akt} = Aktivierungsüberspannung (Durchtrittsüberspannung)

η_{konz} = Konzentrationsüberspannung (Diffusionsüberspannung)

η_{ohm} = Ohmscher Widerstand

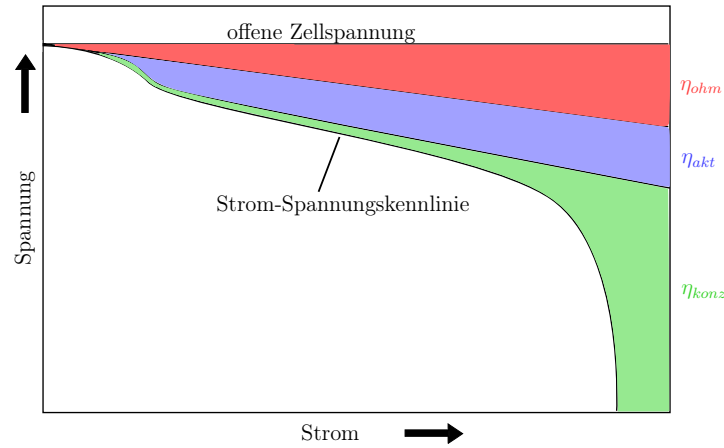


Abbildung 2.1: Strom-Spannungskennlinie mit Darstellung der Überspannungen [11].

Die Aktivierungsüberspannung beschreibt die endliche Geschwindigkeit des Elektronenübergangs und ist die dominierende Überspannung bei niedriger Stromstärke. Die Butler-Volmer-Gleichung (2.6) beschreibt den Zusammenhang von Durchtrittstromdichte und der Aktivierungsüberspannung und ist in Abbildung 2.2(a) dargestellt [13].

$$i_D = i_0 \left[\exp \left(\frac{\alpha z F}{RT} \eta_{akt} \right) - \exp \left(- \frac{(1 - \alpha) z F}{RT} \eta_{akt} \right) \right] \quad (2.6)$$

mit i_D = Durchtrittstromdichte

i_0 = Austauschstromdichte

α = Symmetriefaktor $\approx 0,5$

Geht jedoch die Konzentration an der Elektrodenoberfläche gegen null, kann die Stromdichte nicht weiter gesteigert werden. Dieser Maximalwert wird als Diffusionsgrenzstromdichte (i_d) bezeichnet. Der Zusammenhang mit der Konzentrationsüber-

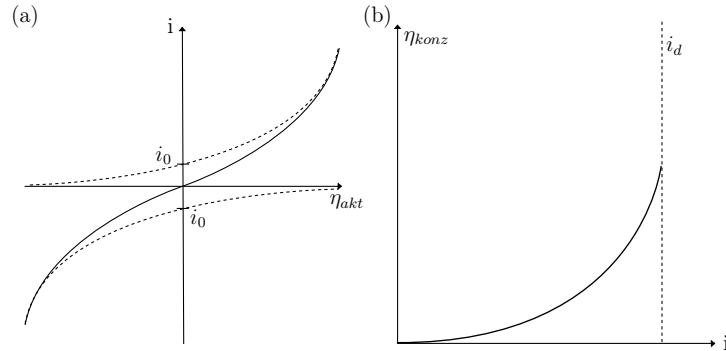


Abbildung 2.2: Abhängigkeit der Überspannung von der Stromstärke: (a) Aktivierungsüberspannung (Butler-Volmer-Gleichung) (b) Konzentrationsüberspannung.

spannung wird in Gleichung 2.7 beschrieben [10]. Die Abhängigkeit der Konzentrationsüberspannung von der Stromstärke ist in Abbildung 2.2(b) dargestellt.

$$\eta_{konz} = \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{i_d}{i_d - i} \right) \quad (2.7)$$

Zusätzlich fallen noch Ohmsche Widerstände (R) im Elektrolyten, dem Separator, der Elektroden und den Stromableitern an, welche durch das Ohmsche Gesetz $\eta_{ohm} = R \cdot i$ beschrieben werden [12].

Die theoretische Kapazität (C^{th}) ist durch die Menge an Aktivmaterialien begrenzt. Sie beschreibt die Quantität an Elektronen welche durch elektrochemische Reaktionen freigesetzt werden können. Sie wird entweder in der Einheit Coulomb (C) oder Ampèrestunden (Ah) angegeben. Die C beschreibt wie viel Ladung tatsächlich einer elektrochemischen Zelle entnommen werden kann. Wie die Spannung wird auch die Kapazität von der Temperatur und der C-Rate beeinflusst. Für den Verlust an Kapazität sind ebenfalls die Überspannungen aus Gleichung 2.5 verantwortlich [10, 11].

Unter Berücksichtigung von Spannung und der Menge an Elektronen, kann die Kapazität auch auf energetischer Basis beschrieben werden. Die theoretische Energie (E^{th}) beschreibt die maximale Menge an Energie welche einem elektrochemischen System entnommen werden kann. Sie wird in der Einheit Wattstunden (Wh) angegeben [11]:

$$E^{th} = U^{th} \cdot C^{th}. \quad (2.8)$$

2.1.2 Lithium-Ionen-Akkumulatoren

Lithium-Ionen-Akkumulatoren sind in vielen Anwendungsgebieten die erste Wahl, wenn eine mobile Stromquelle benötigt wird. Wie Tabelle 2.1 zeigt, hat Lithium das niedrigste Reduktionspotential und zusätzlich ist es das drittleichteste Element im Periodensystem. Dies erlaubt eine hohe spezifische Kapazität (C_m , Kapazität bezogen auf das Gewicht) und volumetrische Kapazität (C_V , Kapazität bezogen auf das Volumen), welche gerade für mobile Technologien entscheidend sind. Auch wenn Lithium-Ionen-Akkumulatoren sich gerade auf dem Markt etablieren steht die Forschung immer noch vor einigen Herausforderungen, wie zum Beispiel bei der Verbesserung der Zyklenstabilität, Temperaturabhängigkeit, Verluste bei hoher Stromdichte und den Kosten. Beispielhaft ist der Aufbau eines klassischen Vertreters der Lithium-Ionen Batterien in Abbildung 2.3 dargestellt. Während der Entladung wandern die Lithium-Ionen durch den ionenleitenden Elektrolyten von der $LiMnO_2$ -Elektrode zur Graphitelektrode. Die beiden Elektroden sind durch einen Separator elektrisch voneinander getrennt [14].

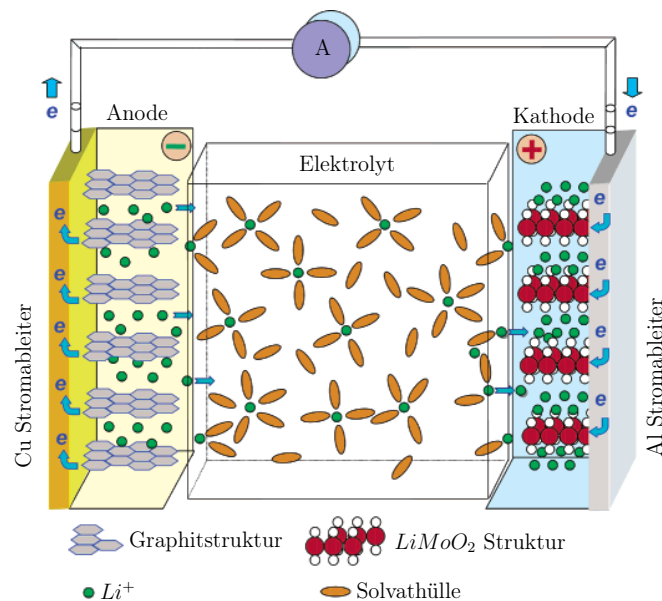


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der Entladung eines Lithium-Ionen-Akkumulators. Als Anode dient eine Graphit-Struktur und als Kathode eine LiMnO_2 -Struktur [15].

2.1.3 Elektrodenmaterialien

Bei Elektroden wird zwischen Interkalations-, Konversions- und Legierungsmaterialien unterschieden. Die möglichen Bereiche der Spannung gegen Lithium und der spezifischen Kapazität sind in Abbildung 2.4 dargestellt.

Ferner der Variation unterschiedlichster Elektrodenmaterialien werden verschiedene Methoden verfolgt, um das Potential dieser Technologie auszuschöpfen. Hierzu gehört die Optimierung der Geometrie des Aktivmaterials, die Funktionalisierung von Gruppen, die Formierung von Kompositen und die Optimierung des Elektrolyten.

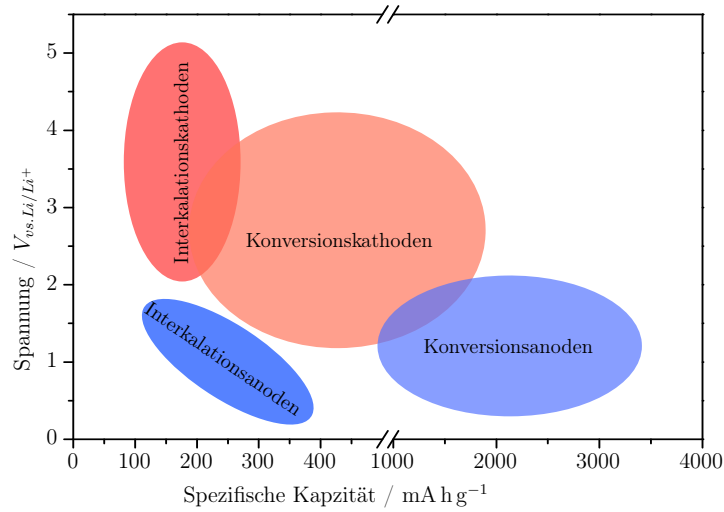


Abbildung 2.4: Vergleich der spezifischen Kapazität und des Potentials gegen Lithium von Interkalations- und Konversionselektroden (Anlehnung an [14]).

Kathoden

Interkalationsmaterialien besitzen Strukturen in welche die Lithium-Ionen eingelagert (*interkaliert*) werden. Bereits kommerziell produzierte und bekannte Interkalationsmaterialien sind LiCoO_2 (LCO), LiMn_2O_4 (LMO), $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ (NCA), $\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$ (NMC) und LiFePO_4 (LFP). Ihre Kristallstrukturen sind in Abbildung 2.5 dargestellt [14].

Im Gegensatz dazu kommt es bei der Lithiierung und Delithiierung von Konversionsmaterialien zu einer Veränderung in der Kristallstruktur. Zu den Vertretern dieser Gruppe gehören, neben Elektroden aus Metallfluoriden und Metallchloriden auch Schwefelelektroden. Abbildung 2.4 zeigt das mit Konversionsmaterialien hohe spezifische Kapazitäten erreichbar sind. Gerade Kathoden auf Schwefelbasis besitzen eine hohe theoretische Kapazität (1675 mA h g^{-1}) und sind wegen ihrem günstigen Preis und der großen Verfügbarkeit von Schwefel bekannt. Auch Kathoden auf Basis von Selen und Tellur haben eine sehr hohe theoretische volumetrische Kapazität

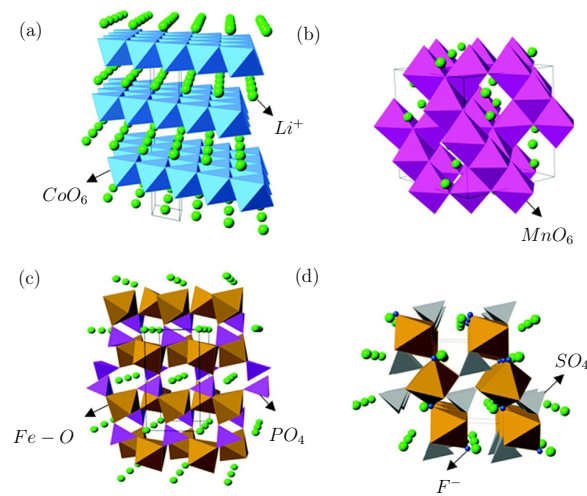


Abbildung 2.5: Kristallstrukturen von Kathoden-Interkalationsmaterialien: (a) geschichtet (LiCoO_2), (b) Spinelstruktur (LiMn_2O_4), (c) Olivinstruktur (LiFePO_4), und (d) Tavoritstruktur (LiFeSO_4F) [14].

($1630 \text{ mA h cm}^{-3}$ und $1280 \text{ mA h cm}^{-3}$) und besitzen eine höhere elektrische Leitfähigkeit als Schwefel. Jedoch sind sie wegen schlechter Zyklenfestigkeit und einer niedrigen Coulombschen Effizienz (η_{coulomb}) noch nicht marktfähig [14].

Anoden

Als Anodenmaterial in sekundären Lithium-Ionen-Batterien wird kein reines Lithium verwendet, da es Dendrite ausbildet, welche zu einem Kurzschluss führen und damit den sogenannten *Thermal Runaway* verursachen können. Stand der Technik sind Anoden aus Graphitschichten, in welche die Lithiumionen interkaliert werden. Jedoch besitzen sie eine relativ niedrige gravimetrische Kapazität, welche gerade für die Anwender von großer Bedeutung ist. Ein weiteres Interkalationsmaterial ist $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Lithium-Titan-Oxid (LTO) welches eine deutlich höhere Kapazität aufweist, allerdings ein relativ hohes Lithiierungspotential besitzt (1,55 V). So wird

an Legierungsmaterialien wie zum Beispiel Silizium geforscht, welche eine deutlich höhere volumetrische Kapazität besitzen. Bei diesen Materialien kommt es jedoch zu einer starken Volumenausdehnung (größer 200 %), welche eine große Belastung für das Material bedeutet.

Interkalation der Lithium-Ionen in Graphitelektroden

In dieser Arbeit werden Graphitelektroden als Anodenmaterial eingesetzt und untersucht. Deshalb wird in diesem Kapitel speziell auf die strukturellen Veränderungen des Graphits während der Einlagerung der Lithium-Ionen eingegangen. Unter Graphit versteht man kohlenstoffhaltiges Material, welches in Schichten strukturiert ist. Die Reaktionsgleichung der Lithium-Ionen-Interkalation in Graphit ist in Reaktionsgleichung 2.1b bereits aufgeführt. Bei Umgebungsdruck kann bei hoch kristallinem Graphit maximal ein Li-Atom pro sechs Kohlenstoffatome eingelagert werden (LiC_n mit $n \geq 6$). Während der Interkalation verschiebt sich die versetzte Anordnung (ABA) der Graphitschichten zu einer symmetrischen Anordnung (AAA) wie in Abbildung 2.6 dargestellt und der Abstand der Schichten wächst um ungefähr 10 % [16].

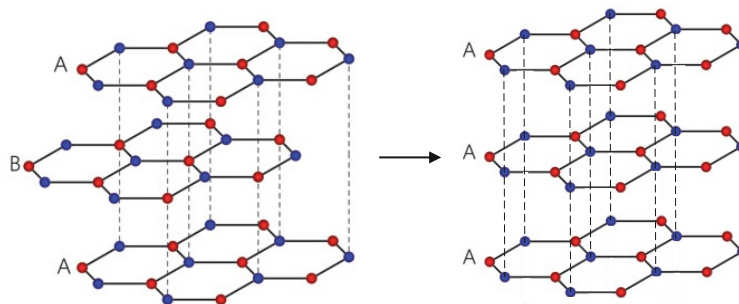


Abbildung 2.6: Verschiebung der Graphitschichten während der Lithium-Interkalation von ABA zu AAA (Anlehnung an [17]).

Die Einlagerung der Lithium-Ionen erfolgt systematisch in einzelnen Stufen welche als *Stages* bezeichnet werden. Die Stage-Nummer (IV - I) ist hierbei die Anzahl der Graphitschichten zwischen den Schichten, in welche bereits Lithium-Ionen interkaliert sind. Dieser Mechanismus wird durch die Thermodynamik bestimmt. Er ist einerseits bedingt durch die Van-der-Waals-Kräfte zwischen den Graphitschichten und andererseits durch wechselseitige Abstoßung der Li-Ionen. In Abbildung 2.7 ist dieser Stage Prozess bei einer Lithiierung mit konstantem Strom dargestellt. Aufgrund der verschiedenen Packungsdichten der Lithium-Ionen wird die zweite Stufe in Stage II ($x = 0,5$ in Li_xC_6) und Stage IIL ($x = 0,33$ in Li_xC_6) aufgeteilt [16].

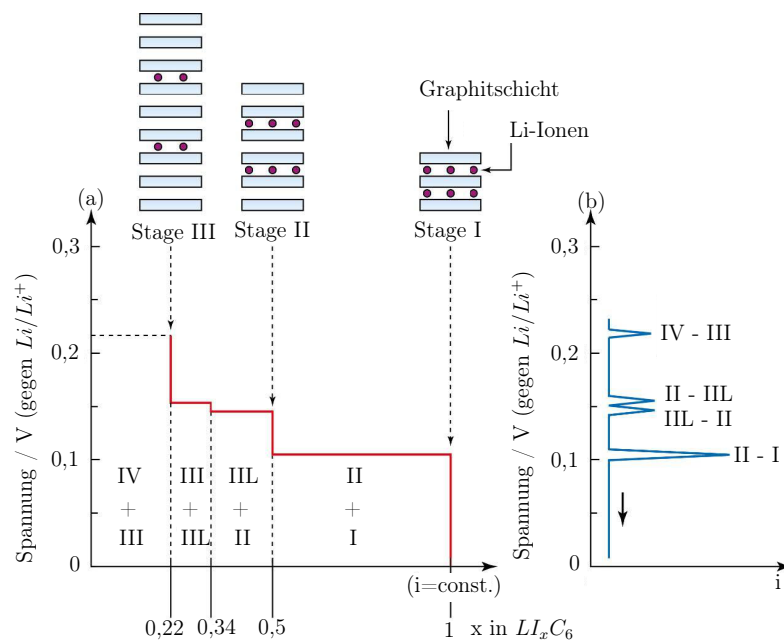


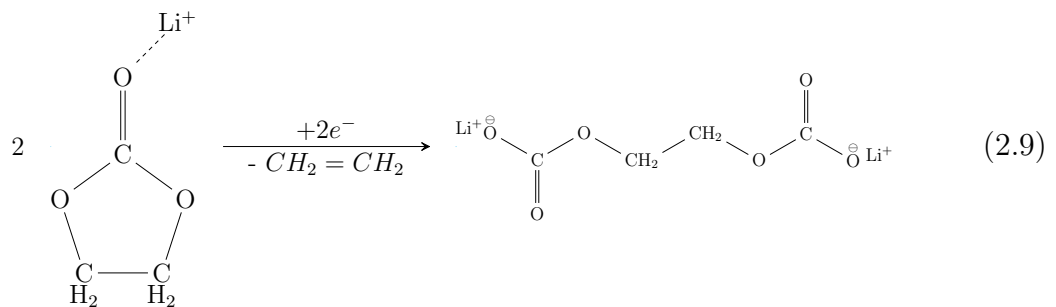
Abbildung 2.7: *Einlagerungsmechanismus von Lithium-Ionen in Graphit in den Stufen IV bis I. (a) Schematische Darstellung der Spannungskurve bei galvanostatischem Betrieb ($i = \text{const.}$). (b) Schematische Darstellung der Spannungskurve bei potentiostatischem Betrieb (Spannungsänderung) [18].*

Dieser Einlagerungsmechanismus wurde mit Messmethoden der Röntgendiffraktometrie und Ramanspektroskopie mehrfach beobachtet. [16, 18–20].

2.1.4 Elektrolyt und Solid Electrolyte Interphase (SEI)

Der Elektrolyt ermöglicht den Transport der Lithium-Ionen (Li^+) von der einen Elektrode zur Anderen. Somit sind ionische Leitfähigkeit, Viskosität und chemische Stabilität die wichtigsten Eigenschaften bei der Auswahl des Elektrolyten. Hierfür wird bei nicht-wässrigen Elektrolyten $LiPF_6$ (Lithium-Hexafluorophosphat) als Leitsalz in einer Mischung aus organischen Lösungsmitteln gelöst. Eine Komponente ist für die Lösung des Salzes verantwortlich und muss deshalb eine hohe Permittivität besitzen. Dafür wird Ethylencarbonat (EC) verwendet. Die andere Komponente benötigt eine niedrige Viskosität für einen guten Ionentransport, da es derzeit noch kein Lösungsmittel gibt, welches beide Eigenschaften aufweist. Hierfür werden einer Reihe von azyklischen Carbonaten, wie Diethylcarbonat (DEC), Dimethylcarbonat (DMC) und Ethylmethylcarbonat (EMC) verwendet. So können derzeitige Elektrolyte in einem Arbeitsbereich von -30°C bis 60°C betrieben werden und besitzen bei Raumtemperatur eine Ionenleitfähigkeit von 5 mS cm^{-1} bis 10 mS cm^{-1} [21].

Die Lithium-Ionen im Elektrolyt sind durch ihre positive Ladung von Elektrolyt umgeben, der sogenannten *Solvathülle*. Die hohe Zellspannung führt jedoch zu der Zersetzung des Elektrolyten. Gleichung 2.9 zeigt wie sich das Ethylencarbonat zu Lithiumsuccinat reduziert [22].



Dieses und andere Zersetzungsprodukte wie verschiedene Lithiumalkylcarbonate formen sich zu einer Schicht an der Elektrode, welche ihrer Herkunft halber als *Solid Electrolyt Interphase* (SEI) bezeichnet wird. Jedoch ist die Struktur und Zusammensetzung dieser Schicht noch nicht vollständig erforscht, da sich die Schichtdicke im Größenbereich von 10 nm bis 100 nm befindet und sie empfindlich auf Sauerstoff und Wasser reagiert. Die SEI ist allerdings für die Reversibilität von Lithium-Ionen Batterien mit Interkalationselektroden verantwortlich und bestimmt die Kinetik der Gesamtzellreaktionen. Die Bildung der Schicht findet während der ersten Entladung statt.

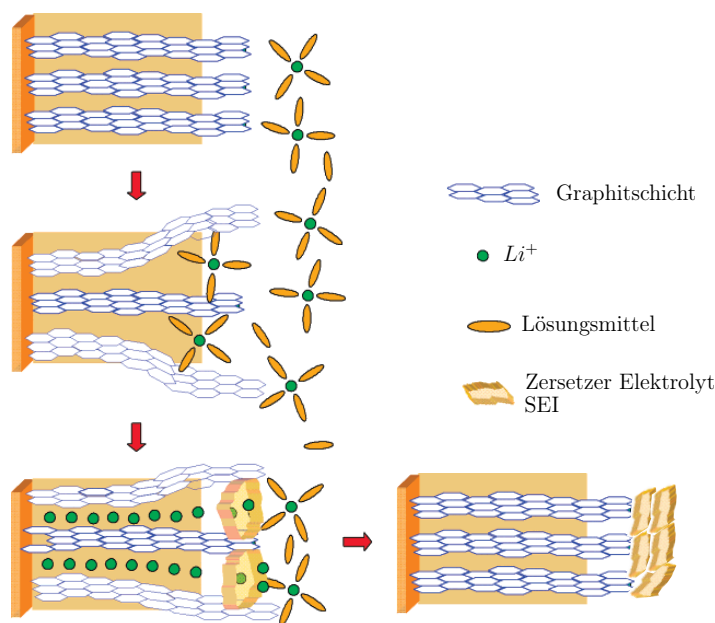


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung der Entstehung der SEI während der ersten Interkalation der Lithium-Ionen [15].

Dies ist mit einem Kapazitätsverlust verbunden, wie in der Abbildung 2.9 zu erkennen. Eine stabile SEI verhindert weiteren Kapazitätsverlust und ist somit für die Zyklenstabilität von großer Bedeutung [15, 21].

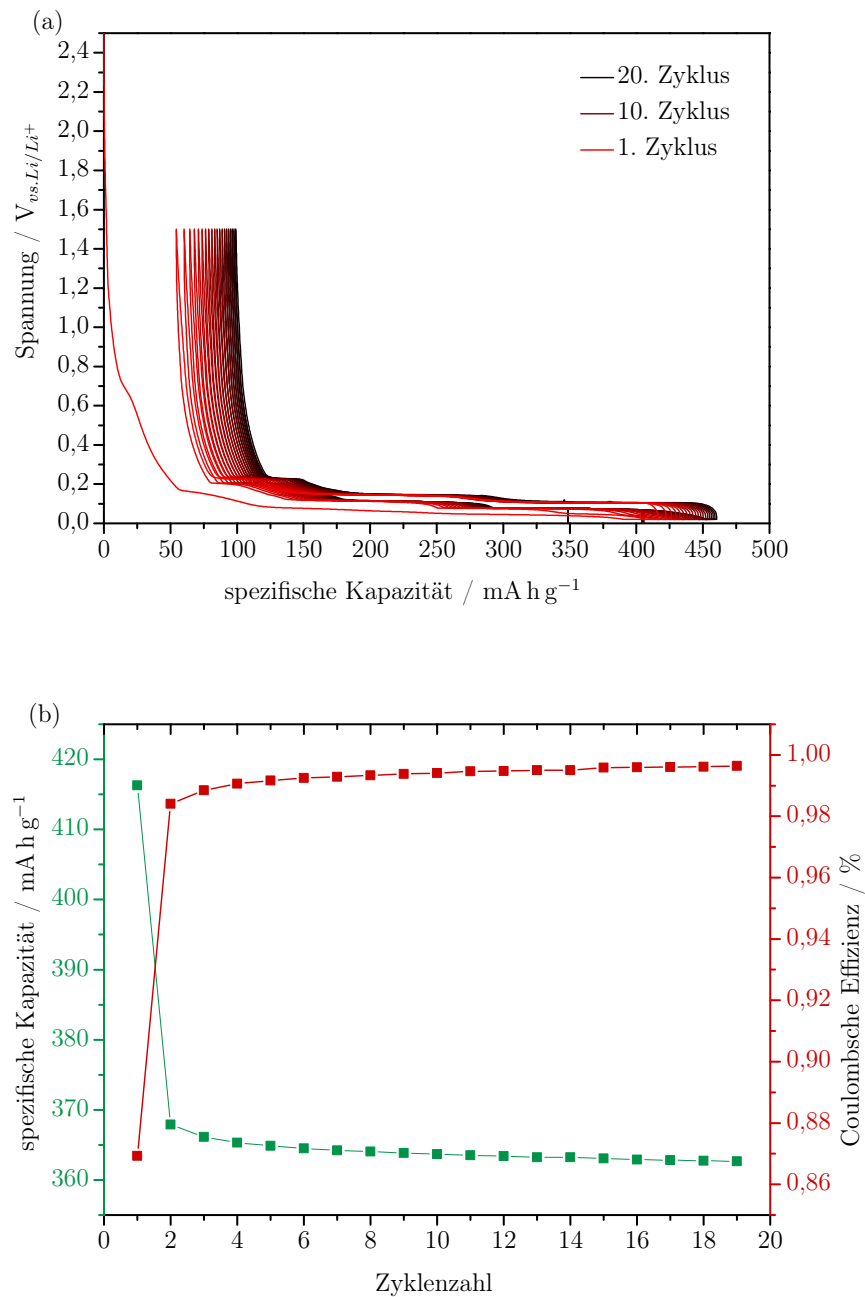


Abbildung 2.9: Darstellung des Kapazitätsverlust durch Bildung der SEI im ersten Zyklus und die Stabilität der Kapazität in den folgenden Zyklen. (a) Die spezifische Kapazität über Lade- und Entladezyklen (b) Veränderung der Kapazität und die Coulombsche Effizienz über die Zyklen.

2.1.5 Zykvoltammetrie

Bei der Zykvoltammetrie (engl. „*Cyclovoltammetrie*“, CV) wird eine Spannung an der Arbeitselektrode angelegt. Diese wird in einer Dreiecksform über die Zeit variiert, wie in Abbildung 2.10 (a) dargestellt. Das Potential wird dabei gegen die Referenzelektrode Li/Li^+ gemessen. Der fließende Strom wird aufgezeichnet und in einem Zykvoltammogramm über die Spannung aufgetragen, wie in Abbildung 2.10 (b) beispielhaft dargestellt [13]. Elektrochemische Reaktionen können im Zykvoltammogramm als charakteristische Peaks identifiziert werden [23].

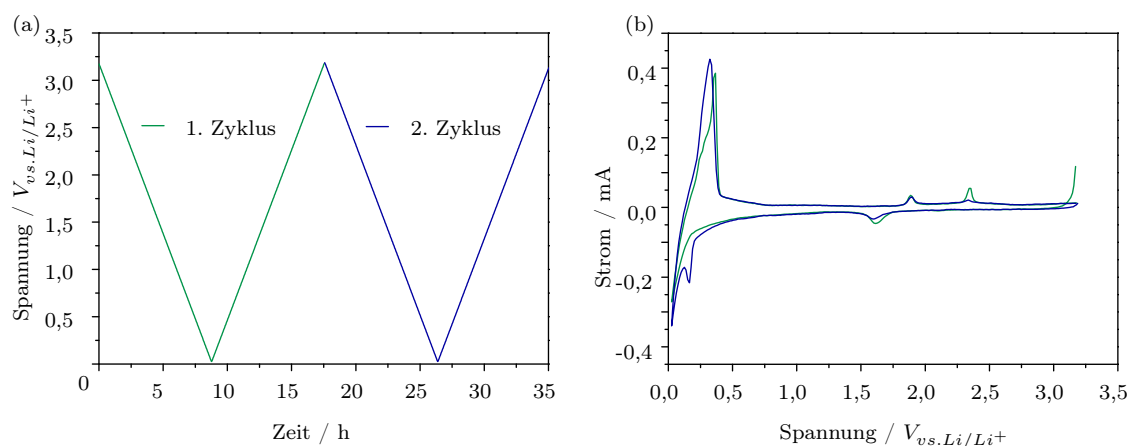


Abbildung 2.10: (a) Spannungsverlauf über die Zeit bei der Zykvoltammetrie. (b) Stromverlauf über die Spannung (Zykvoltammogramm).

2.2 Ramanspektroskopie

Der nach dem indischen Wissenschaftler Sir C.V. Raman benannte *Raman-Effekt* ist ein Phänomen, welches beim Zusammentreffen von monochromatischem Licht und Materie auftritt. Trifft ein Lichtphoton auf ein Molekül, kann dieses entweder absorbiert oder auf einen virtuellen Zustand gestreut werden. Die *Rayleigh-Streuung* beschreibt die elastische Streuung, bei welcher das Photon gestreut wird, ohne dass

es zu einer Bewegung der Atome in einem Molekül kommt. Das gestreute Photon besitzt somit die gleiche Energie und damit auch Wellenlänge wie das auftreffende Photon. Jedoch ungefähr eines von 10^7 der auftreffenden Photonen bewirkt schwingende Bewegungen der Atome im Molekül. Hier kommt es zu einer inelastischen Streuung, welche den Raman-Effekt darstellt. Durch die Bewegungen der Atome erhält das Photon entweder Energie von dem Molekül, oder gibt sie an das Molekül ab. Wenn die Energie des auftreffenden Photons größer ist, als die Energie des gestreuten Photons, wird die Streuung als *Stokes-Raman-Streuung* bezeichnet. Umgekehrt wird von einer *Anti-Stokes-Raman-Streuung* gesprochen. Ein Diagramm der Energieniveaus ist in Abbildung 2.11 dargestellt und zeigt auch die Symmetrie von Stokes und Anti-Stokes Streuung [8].

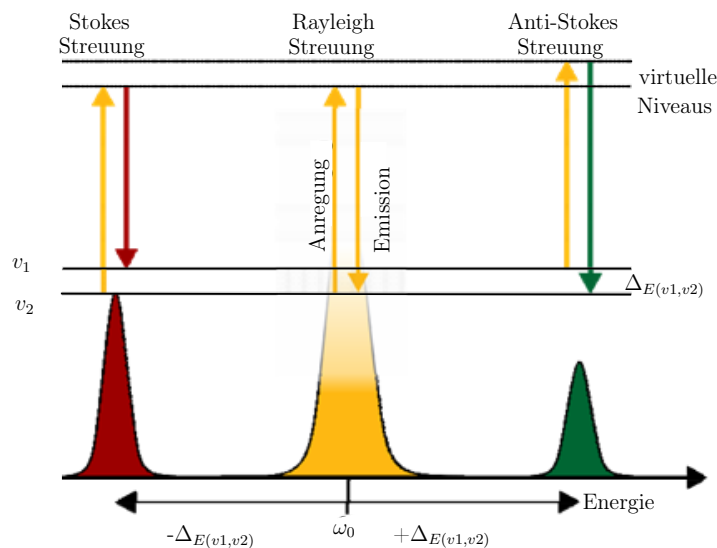


Abbildung 2.11: Bei der Ramanspektroskopie wird die Anregung durch den Laser auf drei Arten gestreut. Die Rayleigh, Stokes und Anti-Stokes Streuung und ihre jeweiligen Energieniveaus sind hier schematisch dargestellt [24].

Die Frequenzdifferenz zwischen auftreffender und gestreuter Strahlung wird als *Ramanverschiebung* bezeichnet. Bei einem Ramanspektrum wird die Ramanverschiebung als Wellenzahl (ω) über die Intensität aufgetragen. Der Frequenzunter-

schied korreliert mit der Bewegungsenergie der Moleküle. Für ein Molekül sind nach der Quantenmechanik nur bestimmte Schwingungen der Atome zugelassen. Hierbei hat ein lineares Molekül mit N Atomen $3N - 5$ Normalschwingungen und ein nichtlineares Molekül $3N - 6$. Einige Beispiele für solche Molekülschwingungen sind [25]:

- Streckschwingung: Veränderung in der Länge der Bindung zwischen zwei Atomen
- Deformationsschwingung: Veränderung des Winkels zwischen zwei Bindungen
- Schaukelschwingung: Veränderung der Winkels zwischen einer Gruppe von Atomen und dem Rest des Moleküls
- Wippschwingung: Veränderung des Winkels zwischen der Ebene von einer Gruppe von Atomen und der Ebene vom Rest des Moleküls
- Drehschwingung: Veränderung des Winkels der Atome zur Ebene des Moleküls.
- Out-of-plane-Schwingung: Ein Atom bewegt sich in und aus der Ebene der anderen Atome.

2.2.1 *In situ* / *Ex situ* - Messungen

Wird eine Messung *ex situ* (lat. für „außerhalb eines Ortes“) durchgeführt, so findet keine zeitliche Änderung während der Messung statt. Im Gegensatz dazu kann bei einer *in situ* (lat. für „an seinem ursprünglichen Ort“) Messung auch ein zeitlich abhängiger Prozess dargestellt werden [26]. Die *in situ*-Ramanspektroskopie ist somit

eine gute Möglichkeit zur Untersuchung von Veränderungen, der Elektrodenoberflächen und dem Elektrolyten, während der Ladung und Entladung.

2.2.2 Oberflächenverstärkte Ramanspektroskopie

Die oberflächenverstärkte Ramanstreuung (engl. „*surface-enhanced raman scattering*“, SERS) wurde das erste Mal von Fleischman et al. 1974 beobachtet. Durch die Zugabe von Metallpulvern ist es möglich die Intensität des schwachen Ramansignals um bis zu 14 Größenordnungen zu verstärken und so auch einzelne Moleküle zu detektieren. Bei einem der beiden Hauptmechanismen, welcher für die Verstärkung verantwortlich ist, handelt es sich um einen elektromagnetischen Effekt durch die Anregung von Oberflächenplasmonen. Der andere Mechanismus basiert auf einer chemischen Verstärkung auf Grund der Bildung eines Komplexes von Metall und Analyt bei welchem Ladungsträger ausgetauscht werden. Die beiden Effekte welche zu Verstärkung des Ramansignals führen sind in Abbildung 2.11 dargestellt. Als Oberflächenmaterial werden typischerweise Silber (Ag), Gold (Au) und Kupfer (Cu) verwendet, da die Resonanzfrequenz der Plasmonen dieser Metalle in den Wellenlängenbereich von sichtbarem und nahem Infrarotlicht, dem Raman-Arbeitsbereich, liegen [27, 28].

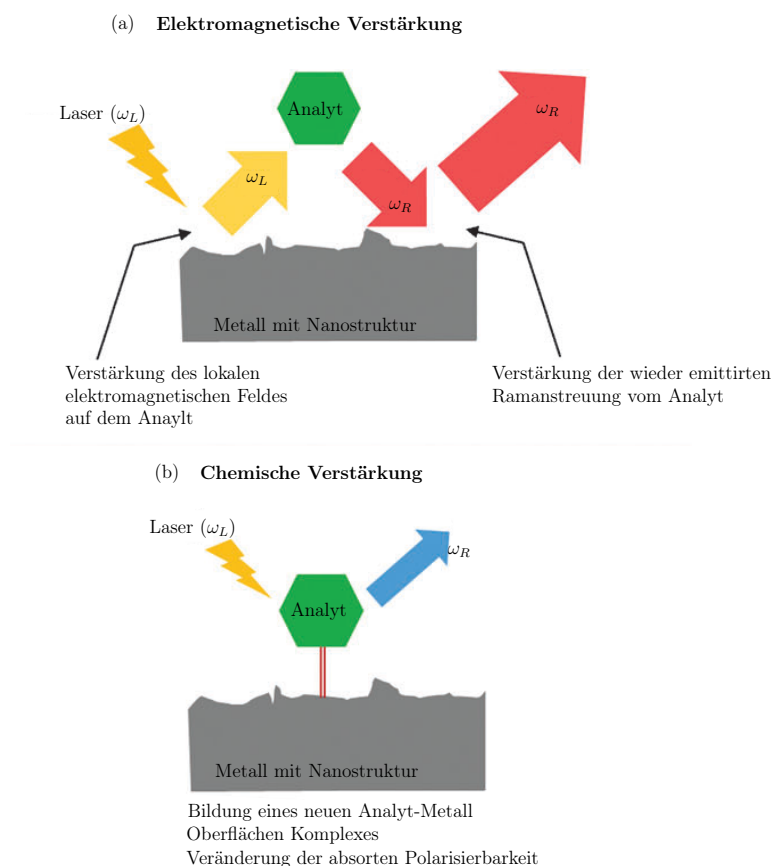


Abbildung 2.12: Schematische Darstellung des elektromagnetischen (a) und des chemischen (b) Effekts, welche bei einer oberflächenverstärkten Ramanspektroskopie zu einem verstärkten Ramansignal führen [29].

2.2.3 Dichte-Funktional-Theorie (DFT)

Die Dichte-Funktional-Theorie (DFT) ist eine theoretische und numerische Herangehensweise der Quantenchemie um die Struktur der Elektronen von Molekülen zu berechnen und wird mittlerweile für hunderte von Anwendungen durchgeführt. Hierbei wird beispielsweise die Wellenfunktion aller Elektronen einer gegebenen Atomposition berechnet. Ist die molekulare Geometrie (Positionen der Atome) und die elektrische Struktur einmal bekannt, können viele wichtige physikalische Eigenschaf-

ten berechnet werden. Das Grundprinzip ist hierbei ein komplexes Mehrkörperproblem (Korrelation und Wechselwirkung der Elektronen) durch ein einfacheres Ein-Elektronen-Problem zu ersetzen. So wird zunächst der quantenmechanisch Grundzustand der nicht-linearen Schrödinger Gleichung (Kohn-Sham Gleichung) bestimmt, welche von der Elektronendichte abhängig ist. Ist dieser Grundzustand bestimmt folgt die Berechnung der physikalischen Eigenschaften. So können beispielsweise die Kräfte auf die Atome bei Auslenkung aus ihrer Ruhelage berechnet werden, woraus Aussagen über die Raman- und IR-Aktivitäten des Moleküls getroffen werden können [30].

3 Entwicklung einer *in situ*-Testzelle für die Ramanspektroskopie

In dem folgenden Kapitel werden die Anforderungen an die Konstruktion definiert und deren Umsetzung erläutert. Zudem wird der Messaufbau beschrieben und die Auswahl der verwendeten Materialien für die oberflächenverstärkte Ramanspektroskopie erklärt.

3.1 Anforderungen an Materialien und Konstruktion

Vor der eigentlichen Konstruktion wurde festgelegt welche Anforderungen die verwendeten Materialien und die Geometrie des Zellgehäuses zu erfüllen haben. Lithium-Ionen-Akkumulatoren müssen unter Wasser- und Sauerstoffausschluss zusammengebaut und betrieben werden. Das Wasser kann zusammen mit dem fluorhaltigen Leitsalz Fluorwasserstoffsäure bilden. Der Sauerstoff würde die Redoxreaktion beeinflussen und wäre somit schlecht für die Leistung der Batteriezelle. Aus diesen Gründen muss die Batteriezelle in einer Glovebox unter Argonatmosphäre zusammengebaut werden können und auch das Zellgehäuse selbst sollte die elektrochemischen Komponenten vor Sauerstoff und Wasser schützen. Außerdem sollte die *in situ*-Ramanzelle

in Größe, Form und Handhabung den Standards im Batterielabor entsprechen, einfach in das Ramanlabor transportiert und mit Hilfe des Ramanspektrometers vermessen werden können. Das Zellgehäuse sollte mit einem Fenster versehen werden, welches im Wellenlängenbereich von Interesse (200 und 4000 cm^{-1}) für Strahlung durchlässig ist. Da nicht verhindert werden kann, dass ein paar Moleküle Fluorwasserstoffsäure entstehen, sollte das Fenster, und auch die anderen Komponenten, eine ausreichende Beständigkeit dagegen aufweisen. Zudem sollte die Zelle während der Messung elektrisch kontaktierbar sein, um sie mit Hilfe einer Spannungsquelle laden und entladen und so eine *in situ*-Messung durchführen zu können.

3.2 Funktionsweise des *in situ*-Zellgehäuse

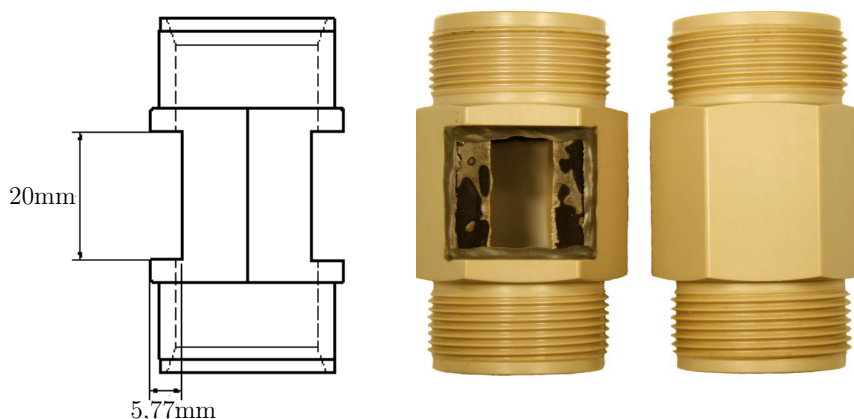


Abbildung 3.1: Links: Konstruktionszeichnung des Zellgehäuse. Rechts: Zellgehäuse mit eingeklebten Fenstern aus Quarzglas.

Als Grundlage für die Konstruktion des *in situ*-Zellgehäuses diente ein Schraubsystem der Firma Swagelok[®], welches bereits vorher im Batterielabor als Gehäuse von Batteriezellen verwendet wurde. Das System besteht aus einem Mittelstück aus Polyetheretherketon (*PEEK*). Dieser hoch beständige Kunststoff ist elektrisch und

thermisch isolierend [31]. Das Mittelstück wurde mit laser durchlässigen Fenstern für die Ramanspektroskopie versehen. Hierfür wurden zwei Wände mit 2 mal 2 cm aus dem Mittelstück entnommen und mit zwei Fenstern aus Quarzglas der Firma Heraeus[®] (reines SiO_2) abgedeckt, wie in Abbildung 3.1 dargestellt.

Quarzglas ist nicht nur für die Strahlung in dem für die Messung relevanten Wellenlängenbereich durchlässig, sondern hat auch eine ausreichende Beständigkeit gegen Fluorwasserstoffsäure. Die beiden Quarzglasscheiben wurden mit Epoxidharz der Firma Hysol[®] auf das Mittelstück aufgeklebt. Beim Zusammenbau der *in situ*-Ramanzelle, werden zuerst die elektrochemischen Komponenten, wie im folgenden Absatz beschrieben, im Mittelstück angeordnet (Schritt 1). Diese werden daraufhin von zwei Stahlbolzen zusammengedrückt (Schritt 2). Zur Fixierung der Stahlbolzen und zur Abdichtung der Zelle werde zwei konische Dichtungsringe aus Kunststoff eingesetzt (Schritt 3). Diese werden wiederum von zwei Muttern aus Stahl festgehalten (Schritt 4). Die Elektroden können dann über die beiden Stahlbolzen mit Hilfe von zwei 4 mm Steckern elektrisch kontaktiert werden (Schritt 5). Die einzelnen Arbeitsschritte sind in Abbildung 3.2 und die elektrische Kontaktierung in Abbildung 3.3 dargestellt.

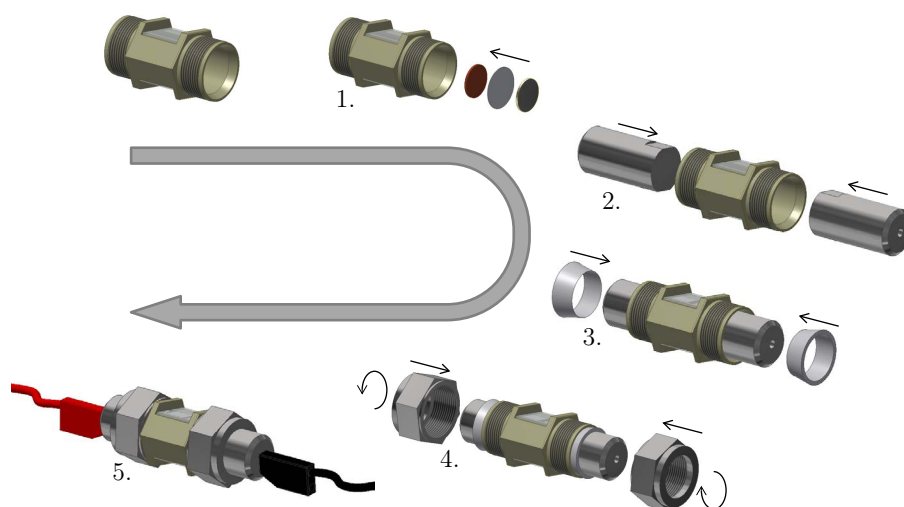


Abbildung 3.2: Die Arbeitsschritte beim Bau der in situ-Ramanzelle. Schritt 1: Einfügen der Batteriezelle, Schritt 2: Fixieren durch Stahlbolzen, Schritt 3: Anbringen der Dichtungen, Schritt 4: Fixieren durch Muttern, Schritt 5: Elektrische Kontaktierung.

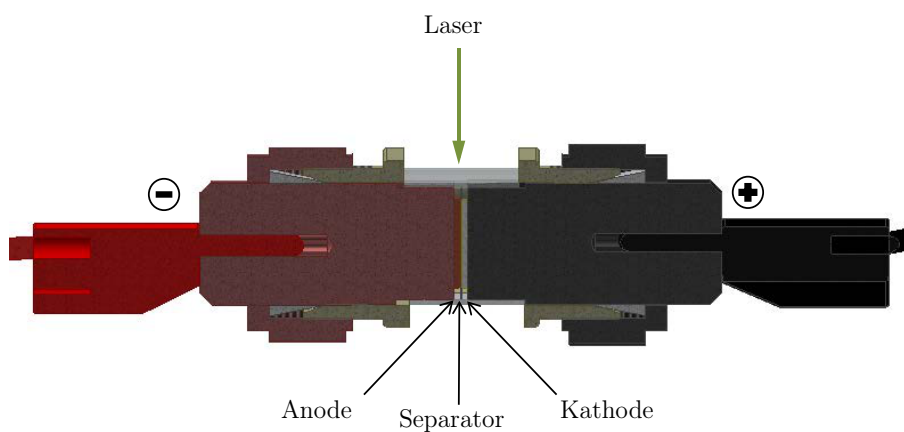


Abbildung 3.3: Die in situ-Ramanzelle wird mit zwei 4 mm Steckern elektrisch mit einer elektrochemischen Arbeitsstation verbunden. Die beiden Stahlbolzen verbinden die Stecker mit den Elektroden.

3.3 Aufbau der elektrochemischen Komponenten

Für die Untersuchungen der Anode wird eine Batteriezelle mit reinem Lithium als Gegenelektrode gebaut. Der Aufbau dieser sogenannte Halbzelle ist in Abbildung 3.4 dargestellt.

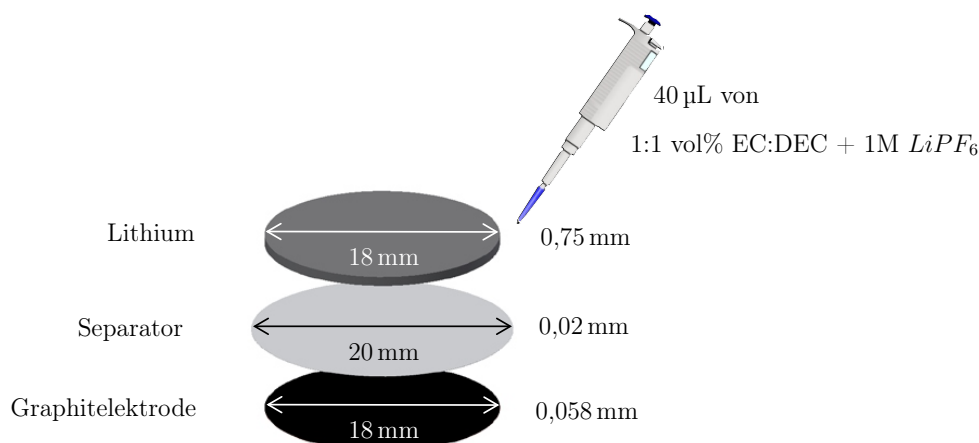


Abbildung 3.4: Schematischer Aufbau der Batteriezelle innerhalb des *in situ*-Zellgehäuse.

3.3.1 Anode

Für die Messungen wurde eine Hochenergie Graphitelektroden der Firma Customcells[®] verwendet. Die Anoden bestehen zu 96 % aus Aktivmaterial, zu 2 % aus leitenden Additiven und zu 2 % aus Binder. Sie sind auf eine oberflächenbehandelte Kupferfolie aufgebracht. Die Dicke der Kupferfolie ist 18 µm, das Flächengewicht beträgt 25,6 mg cm⁻². Die spezifische Kapazität des Aktivmaterials wird vom Hersteller mit 350 mA h g⁻¹ angegeben. Die verwendeten Elektroden besaßen einen Durchmesser von 18 mm [32].

3.3.2 Separator

Es wurde ein Separator der Firma Celgard[®] benutzt. Celgard[®] 2320 ist ein dreischichtiger Separator, der aus einem Polyethylenkern zwischen zwei Polypropylen-schichten besteht [33]. Die technischen Daten des Separators sind in Tabelle 3.1 angegeben.

Tabelle 3.1: Eigenschaften des verwendeten Separators Celgard[®] 2320 [33].

| Grundlegende Filmeigenschaften | Einheit | Typischer Wert |
|---|-------------------------|----------------|
| Dicke | μm | 25 |
| Gurley (JIS) | s | 200 |
| Porosität | % | 55 |
| Porengröße (durchschnittlicher Durchmesser) | μm | 0,064 |
| Schrumpf bei 90°/Stunde | % | 5 |
| Durchstoßfestigkeit | g | 335 |
| Zugfestigkeit | kg/cm^2 | 1055 |

3.3.3 Elektrolyt

Es wurde ein Elektrolyt der Firma Sigma-Aldrich[®] mit einer Zusammensetzung von 1:1 vol% EC:DEC mit 1M LiPF_6 verwendet. Diese Zusammensetzung ist angelehnt an anderen Veröffentlichungen zu diesem Thema [34, 35]. Das LiPF_6 dient hier als Leitsalz. Allerdings besitzt die Lösung eine schlechte thermische Stabilität. So kann

sich das Leitsalz zu PF_5^- zersetzen und es kann zur Bildung von Fluorwasserstoffsäure kommen, welche eine Zerstörung der SEI verursachen kann [23]. Für einen guten ionischen Kontakt zwischen Anode und Lithium, wurde der Separator mit ausreichend Elektrolyt (40 μ L) getränkt.

3.4 Eingliederung in den Messaufbau des Ramanspektrometers

Für die Messung wurde ein *LabRAM HR* Ramanspektrometer der Firma Horiba[®] verwendet. Als Anregungsquelle diente ein Laser mit einer Wellenlänge von 532 cm^{-1} . Die Detektierung des Streulichts erfolgte mit einem Synapse Detektor ebenfalls von der Firma Horiba[®]. Die Aufzeichnung und Bearbeitung der Daten wurde daraufhin mit der Software *LabVIEW* durchgeführt.



Abbildung 3.5: *LabRAM HR* Ramanspektrometer der Firma Horiba[®] [36].

Mit einem *SuperHead*, gleicherweise von der Firma Horiba[®] lässt sich das gewünschte Objektiv mit Hilfe eines optischen Kabels an einem beliebigen Ort verwenden. Die *in situ*-Ramanzelle konnte so gut in aufrechter Position, für eine besser Verteilung des Elektrolyts, vor das Objektiv gebracht werden. Sie wird in einer elektrisch nicht leitenden Halterung fixiert. Diese kann zum fokussieren mit einem

Translationstisch millimetergenau an das Objektiv herangefahren werden. Zusätzlich lässt der Tisch auch eine genau Positionierung in vertikaler Ebene durchführen, um den Laser auf die gewünschte Schicht zu bringen. Der Messaufbau ist in Abbildung 3.6 dargestellt.

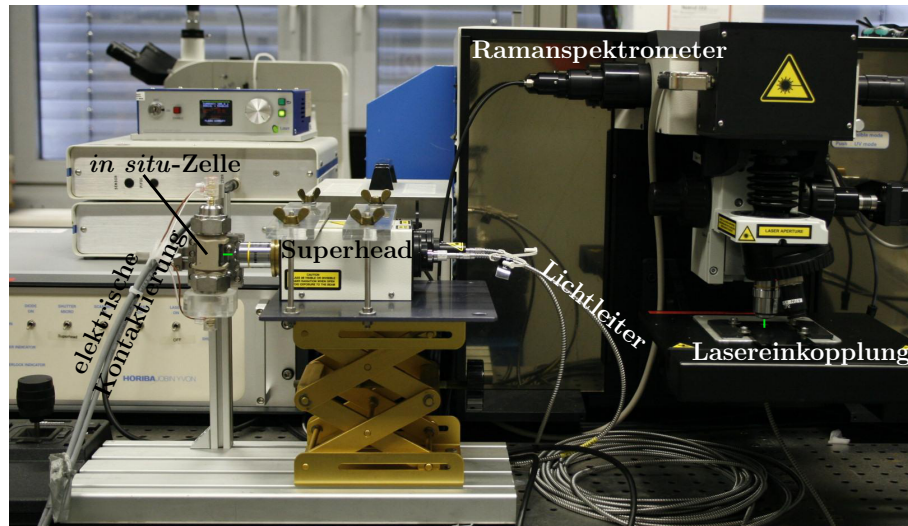


Abbildung 3.6: Die Darstellung des Messaufbaus am Ramanspektrometer zeigt die Anordnung von Objektiv und der in situ-Zelle.

Für den Lade- und Entladevorgang wurde eine elektrochemische Arbeitsstation (IM6) der Firma Zahner[®] verwendet. Für die Messung wurde die Elektroden der Batteriezelle über die beiden Stahlbolzen kontaktiert.

3.5 Auswahl der Materialien für die oberflächenverstärkte Ramanspektroskopie

Für die oberflächenverstärkte Ramanspektroskopie wird ein Metallnanopulver auf die Graphitanode aufgetragen. Geeignet sind Metalle, welche im betrachteten Wellenlängenbereich durch Übergänge im Interband verbesserte dielektrischen Eigen-

schaften aufweisen. Typische Metalle für die oberflächenverstärkte Ramanspektroskopie sind deshalb Silber (Ag), Gold (Au) und Kupfer (Cu). Die Intensität der Signalverstärkung ist abhängig von der Größe der Nanostruktur. Der optimale Bereich liegt zwischen 100 nm und 10 nm [27, 28]. Für die Verwendung in der Batteriezelle ist nicht nur die Intensität der Verstärkung von Bedeutung, sondern auch der Einfluss, den sie auf die elektrochemische Reaktion hat. Daher ist das Potential (gegen Li/Li^+), bei dem das Metall mit Lithium eine unerwünschte Legierung bildet, interessant. In der Literatur wird für Gold ein Potentialbereich von 0,4 bis 0 V gegen Li/Li^+ angegeben. So wurde Gold von vornherein ausgeschlossen. Silber bleibt bis zu einer niedrigeren Spannung von 0,08 V gegen Li/Li^+ stabil [37, 38]. Es wurde eine Zyklovoltammetrie von jeweils einer Halbzelle ohne Metallpulver, mit Silber-Nanopulver und Kupfer-Nanopulver durchgeführt. Das Zyklovoltammogramm ist in Abbildung 3.7 dargestellt.

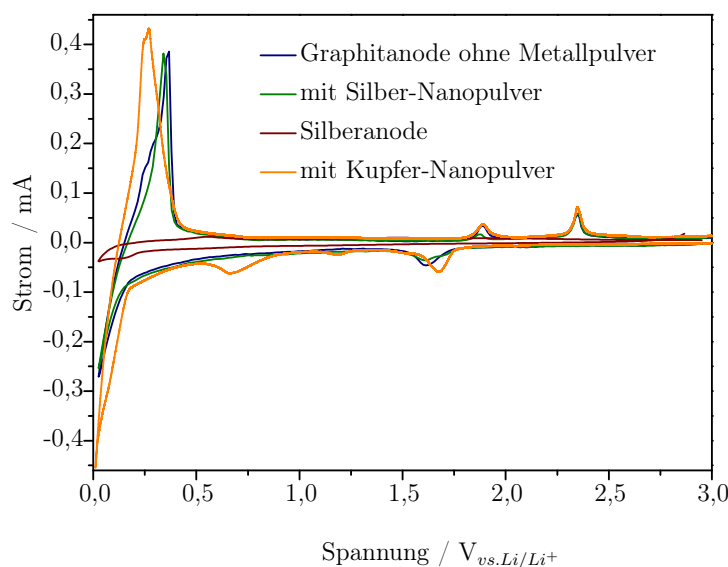


Abbildung 3.7: Zyklovoltammogramm des ersten Zyklus von einer Zelle ohne Metallpulver, mit Silber-Nanopulver und mit Kupfer-Nanopulver.

Es ist zu erkennen, dass sich die Kurve mit Silber-Nanopulver, im Gegensatz zu der Kurve mit Kupfer-Nanopulver, mehr von der Kurve ohne Metallpulver unterscheidet. So ist zu folgern, dass das Silber-Nanopulver einen kleineren Einfluss auf die elektrochemische Reaktion der Batteriezellen besitzt. Außerdem sind beim Silber-Nanopulver keine zusätzlichen Peaks zu erkennen, welche auf zusätzliche elektrochemische Reaktionen hinweisen würden. Zudem wurde eine Zyklovoltammetrie mit einem Silberplättchen als Anode durchgeführt. In Abbildung 3.7 ist diese Messung durch die rote Kurve dargestellt. Bei einem Potential von 0,015 V ist die Legierungsbildung mit Lithium durch einen Peak zu erkennen. Um sicher zu gehen, dass dies bei den späteren Versuchen nicht passiert, wird eine Entladeschlussspannung oberhalb von 0,02 V gewählt. Zudem haben *ex situ*-Ramanmessungen von Anoden nach dem Zyklieren gezeigt, dass das Silber-Nanopulver eine deutlich größere Verstärkung hervorruft, wie in Abbildung 3.8 zu sehen. Aus diesen Gründen wurde für die oberflächenverstärkten Ramanmessungen in dieser Arbeit Silber-Nanopulver mit einer Größe von 100 nm und einer Reinheit von 99,5 % verwendet.

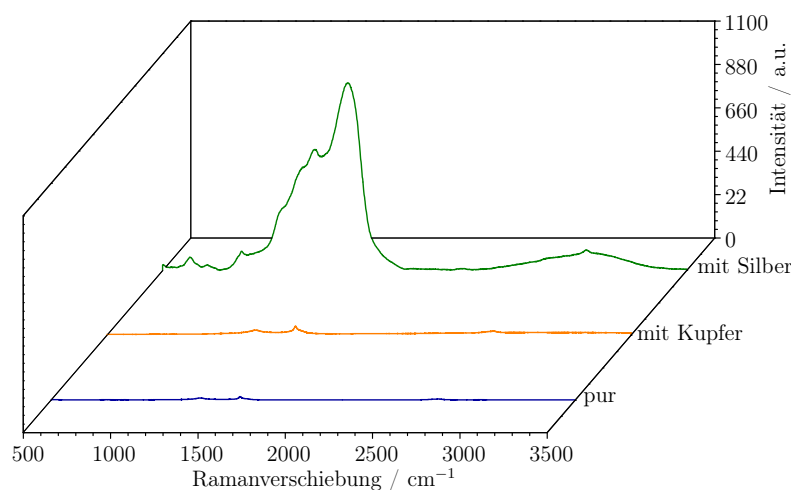


Abbildung 3.8: Ramanspektrum von einer Graphitanode ohne Metallpulver, mit Silber-Nanopulver und mit Kupfer-Nanopulver.

4 Experimentelle Arbeit

In dem folgenden Kapitel wird das Vorgehen zur Identifizierung der Ramansignale erläutert und die durchgeführten *in situ*-Ramanmessungen beschrieben und ausgewertet.

4.1 Identifikation der Ramanbanden

Für die spätere Auswertung der *in situ*-Ramanmessungen wurden vornehmlich Messungen, Simulationen und eine Literaturrecherche durchgeführt, um die Signale der Ramanspektren den verschiedenen Komponenten innerhalb der Batteriezelle zuordnen zu können.

4.1.1 *Ex situ*-Ramanmessungen der Komponenten

In den folgenden Abschnitten sind Ramanmessungen der einzelnen Zellkomponenten aufgeführt. Die Messungen wurden mit einem Olympus-Mikroskopobjektiv mit 50-facher Vergrößerung durchgeführt. Die Aufnahmezeit lag bei 10 s und wurde über 20 Spektren gemittelt. Am Ausgang des Objektivs wurde eine Laserleistung von 20 mW cm^{-2} gemessen. Flüssige und pulverförmige Komponenten wurden in einer

Quarzglasküvette und Elektroden in einem Stahlbehälter mit Fenster, wie in Abbildung 4.1 dargestellt, vermessen. So konnten sie in einer Glovebox unter Argonatmosphäre befüllt und luftdicht verschlossen werden. Dadurch konnte ein Kontakt mit der Umgebungsluft, welcher zu Degradation oder ungewünschten Reaktionen führen würde, während der Messung verhindert werden.



Abbildung 4.1: Abbildung der Quarzglasküvette und des Stahlbehälters mit Fenster für die *ex situ*-Ramanmessungen der Batteriekomponenten.

Für die spätere Zuordnung der Signale bei der *in situ*-Messung wurden Raman-spektren der einzelnen Komponenten des Elektrolyten aufgenommen. Hierbei wurde reines *EC*, reines *DEC*, *DEC*–*LiPF*₆, *EC*–*DEC*–*LiPF*₆ mithilfe einer Quarzglas Küvette gemessen. Die Spektren in Abbildung 4.2 zeigen eine gute Übereinstimmung und sind ein Indikator für eine reproduzierbare Messung. So tauchen die Maximalwerte in der Intensität (engl. „Peaks“) der reinen *DEC*– und reinen *EC*–Messung wieder in der Messung von *EC*–*DEC*–*LiPF*₆ auf. Peaks die weder *DEC* noch *EC* zuzuordnen sind werden demnach dem Leitsalz *LiPF*₆ zugeordnet. Dies ist wegen seiner Instabilität in reiner Form nicht messbar.

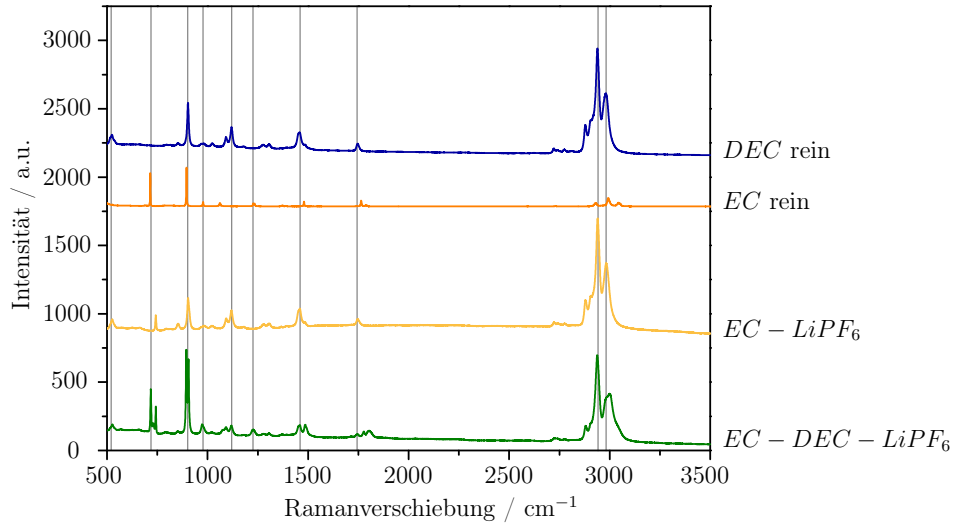


Abbildung 4.2: Ramanmessungen von DEC, EC, DEC - LiPF₆, EC - DEC - LiPF₆ mit einem 50x Objektiv. Die grauen Linien markieren die Spitzenwerte und sind in Tabelle 4.1 und 4.2 aufgeführt.

Die Hauptkomponenten der SEI sind eine Reihe von Carbonaten [39]. In Abbildung 4.4 ist das Ramanspektrum von Li_2CO_3 dargestellt. Weitere Carbonate standen für die Vormessungen nicht zu Verfügung.

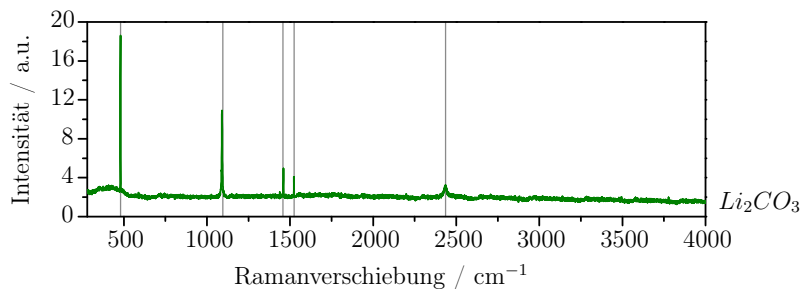


Abbildung 4.3: Ramanmessungen von Li_2CO_3 mit einem 50x Objektiv. Die grauen Linien markieren die Spitzenwerte und sind in Tabelle 4.1 und 4.2 aufgeführt.

Um eine spätere Fehlpositionierung des Lasers zu erkennen wurde zudem ein Ramanspektrum vom später verwendeten Separator Celgard 2300 aufgenommen. Das Ramanspektrum ist in Abbildung 4.4 abgebildet.

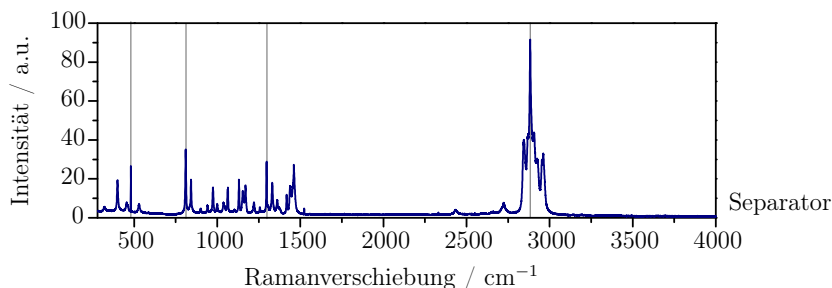


Abbildung 4.4: Ramanmessungen des Separators mit einem 50x Objektiv. Die grauen Linien markieren die Spitzenwerte und sind in Tabelle 4.1 und 4.2 aufgeführt.

Graphit besitzt zwei aktive Raman-Modi, E_{2g1} bei 42 cm^{-1} und E_{2g2} bei 1580 cm^{-1} (kurz als G-Bande bezeichnet). Die G-Bande entsteht durch die Bewegungen der sp^2 -Hybridisierten Kohlenstoffatome sowohl in Atomringen als auch in Ketten. Zusätzlich tritt noch ein weitere Seitenbande bei 1360 cm^{-1} auf. Diese wird als D-Bande bezeichnet und wird den Atmungs-Bewegungen der sp^2 Atome der Atomringe und Defekten in ungeordnetem Graphit zugeordnet. Eine weitere Graphitbande tritt bei 2650 cm^{-1} auf und wird als D'-Bande bezeichnet. Diese drei charakteristischen Banden sind gut in Abbildung 4.5 zu erkennen.

Zur Durchführung einer oberflächenverstärkten Ramanmessung wurde auf die Oberfläche des Anodenmaterials Silber-Nanopulver aufgetragen. Dies führte nicht nur zu einer Verstärkung des Materials sondern auch zur Veränderung im Spektrum des Graphits, wie in Abbildung 4.5 dargestellt. Das Silber Nanopulver besitzt einen organischen Oberflächenstabilisator aus Polyvinylpyrrolidone (PVP) zu Verhinderung von Agglomeration der Partikel. In der Literatur weist PVP ein ähnlich

Spektrum auf [40]. Es ist wahrscheinlich, dass das Silber das Signal des PVP verstärkt und die anderen Signale überlagert.

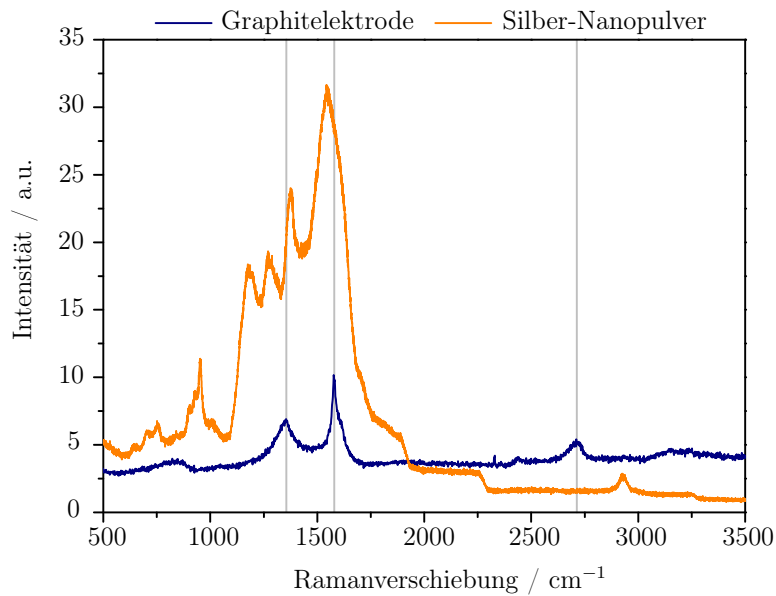


Abbildung 4.5: Ramanmessungen der Graphitanode mit und ohne Silber-Nanopulver mit einem 50x Objektiv. Die grauen Linien markieren die Spitzenwerte und sind in Tabelle 4.1 und 4.2 aufgeführt.

4.1.2 Vergleich Berechnungen/Simulation

Eine weitere Möglichkeit der Identifizierung der Peaks im Ramansignal sowie der Zuordnung der jeweiligen Schwingungen der Atome wurden DFT-Simulationen der Komponenten *EC*, *DEC*, *LiPF₆* durchgeführt. Abbildung 4.6 zeigt sowohl das gemessene Ramanspektrum (blau), als auch die berechneten Peaks der DFT-Simulation (orange). Allgemein ist eine gute Korrelation zwischen Simulation und Messung zu erkennen. Jedoch kommt es zu einer Verschiebung der Wellenzahlen im unteren Bereich. Somit kann die Simulation zur groben Identifizierung der Peaks im Ra-

manspektrum genutzt werden, auch wenn die berechneten Wellenzahlen nicht exakt übereinstimmen.

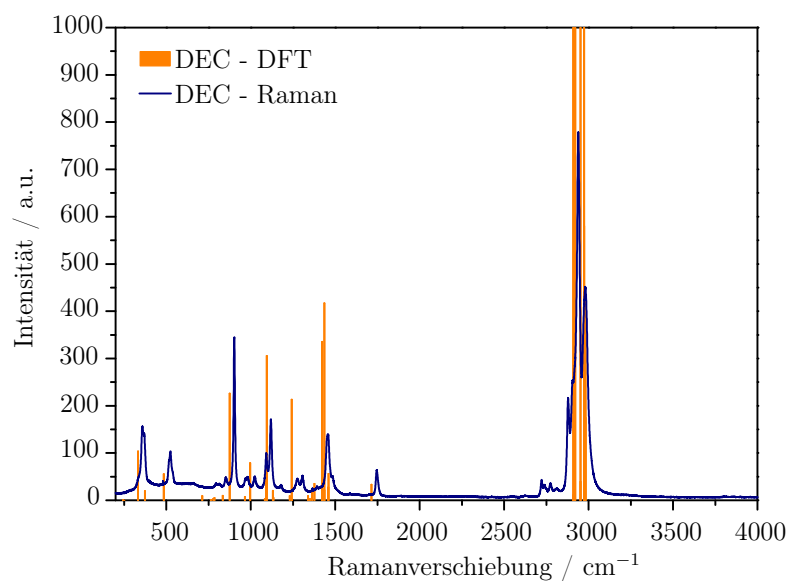


Abbildung 4.6: Vergleich von Ramanmessung (blau) und den berechneten Peaks mithilfe einer DFT-Simulation (orange) am Beispiel von DEC.

4.1.3 Literatur

Für eine bessere Zuordnung der Peaks im Ramanspektrum wurde eine Literaturrecherche zu den in der Batterie vorkommenden Molekülen durchgeführt. Hierbei kam es in den meisten Fällen zu einer sehr guten Übereinstimmung mit den *ex situ*-Ramanmessungen aus Kapitel 4.1.1. Die Wellenzahlen der Peaks aus Messung, Literaturrecherche und DFT-Simulation sind in Tabelle 4.1 und 4.2 dargestellt.

Tabelle 4.1: Zuordnung der Ramanverschiebung aus Messung, Literatur und DFT zur jeweiligen Schwingung der Moleküle (322 cm^{-1} bis 1092 cm^{-1}).

| Messung cm^{-1} | Literatur cm^{-1} | DFT cm^{-1} | Intensität a.u. | | Molekül | Schwingung |
|-----------------------------|-------------------------------|-------------------------|--------------------|----|------------|----------------------|
| 322 | 321[7] | | 6 | m | Separator | $\varpi(C - H_2)$ |
| 400 | 398[7] | | 19 | s | Separator | $\varpi(C - H_2)$ |
| 455 | 458[7] | | 8 | m | Separator | $\varpi(C - H_2)$ |
| 470 | 475[4] | 450 | 136 | | $LiPF_6$ | $\delta(PF_2)$ s. |
| 480 | | | 19 | | Li_2Co_3 | |
| 524 | 521[1] | 485 | 161 | m | DEC | $C = O$ |
| 529 | 530[7] | | 7 | m | Separator | $\varpi(C - H_2)$ |
| 660 | | 557 | 153 | | $LiPF_6$ | $\nu(PF_2)$ s. |
| 690 | 695[2] | 691 | 11 | g | EC | Ringverzerrung |
| 715 | 714[2] | | 246 | ss | EC | $(C = O)$ Ring |
| 742 | 739[5] | 712 | 235 | | $LiPF_6$ | $\nu(PF_6)$ s. |
| 785 | 754[2] | | 10 | g | EC | Ringverzerrung |
| 810 | 809[7] | | 35 | ss | Separator | $\rho(C - CH_2)$ |
| 843 | 841[7] | | 20 | ss | Separator | $\rho(C - CH_2)$ |
| 854 | 850[1] | 875 | 100 | g | DEC | $\rho(CH_2)$ |
| 895 | 891[2] | | 286 | ss | EC | Ringverzerrung |
| 901 | 900[7] | | 5 | m | Separator | $\rho(C - CH_3)$ |
| 902 | 899[1] | | 395 | s | DEC | $OCOO$ |
| 941 | 941[7] | | 6 | m | Separator | $\rho(C - CH_3)$ |
| 974 | 973[7] | | 16 | s | Separator | $\rho(C - CH_3)$ |
| 978 | 970[2] | | 36 | m | EC | $\nu(C2 - O_2)$ |
| 1000 | 998[7] | | 7 | m | Separator | $\rho(C - CH_3)$ |
| 1024 | 1020[1] | | 98 | g | DEC | $\nu(O - CH - CH_3)$ |
| 1038 | 1040[7] | | 8 | s | Separator | $\nu(C - CH_3)$ |
| 1061 | 1080[2] | | 28 | m | EC | $\nu(C5 - C6)$ |
| 1091 | | | 11 | | Li_2Co_3 | |
| 1092 | 1090[1] | 996 | 146 | m | DEC | $\rho(CH_3)$ |

 ϖ = Wippschwingung δ = Biegung/Deformation ν = Streckschwingung ρ = Schaukelschwingung τ = Torsion

ss = sehr stark

s = stark

m = mittel

g = gering

Tabelle 4.2: Zuordnung der Ramanverschiebung aus Messung, Literatur und DFT zur jeweiligen Schwingung der Moleküle (1119 cm^{-1} bis 3044 cm^{-1}).

| Messung cm^{-1} | Literatur cm^{-1} | DFT cm^{-1} | Intensität a.u. | | Molekül | Schwingung |
|-----------------------------|-------------------------------|-------------------------|--------------------|----|--------------------------|--------------------------------------|
| 1119 | 1115[1] | 1096 | 218 | s | DEC | $\rho(\text{CH}_3)$ |
| 1170 | 1167[7] | | 17 | m | Separator | $\nu(\text{C} - \text{C})$ |
| 1222 | 1219[7] | | 8 | s | Separator | $\tau(\text{C} - \text{H}_2)$ |
| 1227 | 1220[2] | 1197 | 26 | m | EC | $\tau(\text{H}_2 - \text{C})$ |
| 1257 | 1257[7] | | 5 | g | Separator | $\delta(\text{C} - \text{H})$ |
| 1297 | 1296[7] | | 29 | g | Separator | $\varpi(\text{C} - \text{H}_2)$ |
| 1331 | 1330[7] | | 18 | s | Separator | $\delta(\text{C} - \text{H})$ |
| 1347 | 1347[6] | | 10 | | Anode | D-Bande |
| 1362 | 1360[7] | | 9 | s | Separator | $\delta(\text{C} - \text{H}_3)$ sy. |
| 1458 | 1452[1] | 1436 | 178 | m | DEC | $\delta(\text{CH}_3)$ as. |
| 1460 | | | 5 | | Li_2Co_3 | |
| 1461 | 1458[7] | | 27 | ss | Separator | $\delta(\text{C} - \text{H}_3)$ asy. |
| 1480 | 1481[2] | | 37 | m | EC | $\nu(\text{C}5 - \text{C}6)$ |
| 1523 | | | 4 | | Li_2Co_3 | |
| 1576 | 1575[6] | | 15 | | Anode | G-Bande |
| 1746 | 1743[1] | 1714 | 96 | g | DEC | $\nu(\text{C} = \text{O})$ |
| 1789 | 1792[2][3] | | 12 | m | EC | $\nu(\text{C} = \text{O})$ |
| 2435 | | | 3 | | Li_2Co_3 | |
| 2713 | 2700[6] | | 4 | | Anode | D'-Bande |
| 2845 | 2840[7] | | 40 | m | Separator | $\nu(\text{C} - \text{H}_2)$ sy. |
| 2879 | 2880[1] | 2910 | 233 | s | DEC | $\nu(\text{CH}_3)$ sy. |
| 2883 | 2883[7] | | 91 | s | Separator | $\nu(\text{C} - \text{H}_3)$ sy. |
| 2931 | 2931[2] | 2924 | 28 | s | EC | $\nu(\text{C} - \text{H})$ |
| 2939 | 2937[1] | 2953 | 793 | ss | DEC | $\nu(\text{CH}_2)$ asy. |
| 2980 | 2980[1] | 2973 | 465 | s | DEC | $\nu(\text{CH}_3)$ asy. |
| 2992 | 3003[2] | 2993 | 64 | s | EC | $\nu(\text{C} - \text{H})$ |
| 3044 | 3028[2] | | 30 | m | EC | $\nu(\text{C} - \text{H})$ |

 ϖ = Wippschwingung δ = Biegung/Deformation ν = Streckschwingung ρ = Schaukelschwingung τ = Torsion

ss = sehr stark

s = stark

m = mittel

g = gering

4.2 Einfluss der *in situ*-Ramanzelle auf das elektrochemische Verhalten

Um sicher zu gehen, dass die *in situ*-Zelle keinen Einfluss auf das elektrochemische Verhalten der Batteriezelle hat, wurde eine Entladung der Zelle und einer im Labor üblich verwendeten Swagelok[®]-Zelle unter gleichen Bedingungen an einem Batterietestsystem der Firma BaSyTec[®] durchgeführt. Die Entladekennlinien sind in Abbildung 4.7 dargestellt. Die Messungen wurden bei der Standard-Laborzelle zusätzlich einmal mit Silber-Nanopulver durchgeführt um bei den später oberflächenverstärkten Ramanmessungen den Einfluss des Silbers auf die Entladekennlinie ausschließen zu können. Die Entladekennlinien unterscheiden sich minimal. Auch wenn die Spannung der *in situ*-Zelle ein wenig niedriger ist, liegt dies noch im Rahmen der gängigen Abweichungen.

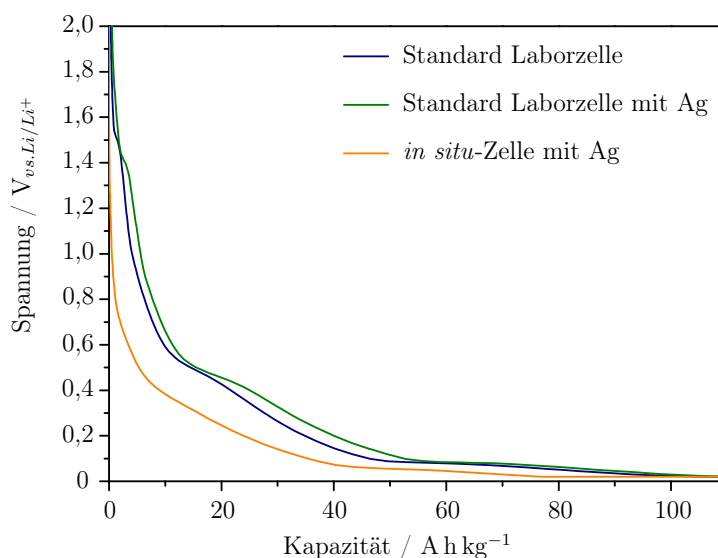


Abbildung 4.7: Vergleich der Entladekennlinien von der im Labor üblichen Swagelok Zelle (mit und ohne Silber-Nanopulver auf der Graphitelektrode) mit der *in situ*-Zelle.

4.3 *In situ*-Messungen

Die *in situ*-Ramanzelle wurde für die folgenden Messungen wie in Kapitel 3.2 beschrieben zusammengebaut. Hierbei wurde eine Graphitelektrode verwendet. Damit sich ein elektrochemisches Gleichgewicht einstellen kann wurde der Testzelle noch weitere 20 h Zeit zum Relaxieren gegeben. Daraufhin wurde die Zelle am Messaufbau angeschlossen.

Zeitgleich zur Lithiierung und Delithiierung der Batteriezelle wurde die Raman-Streuung mit dem Ramanspektrometer gemessen. Die Spektren wurden mit einer Aufnahmezeit von 40 s aufgezeichnet und über 10 Messungen gemittelt. Dies führte zu einer Messzeit von 20 min woraufhin direkt mit der nächsten Messung begonnen wurde. Später konnte so jedem Spektrum ein Spannungsbereich und eine mittlere Spannung zugeordnet werden. Die Laserleistung am Ausgang des am Superhead montierten Objektivs betrug 20 mW cm^{-2} . Nachfolgend wurde den Spektren eine Basislinie angepasst und diese subtrahiert, sowie eine polynomiale Glättung der Spektren durchgeführt.

Zur Validierung der *in situ*-Ramanzelle wurde eine Messung durchgeführt bei welcher die Zelle mit einem konstanten Strom (engl. „constant current“, CC) entladen wurde. Weiter wurde für zusätzliche Beobachtungen des Elektrolyten und der SEI eine Messung mit einem konstantem Spannungsabfall (Zyklovoltmetrisch, CV) und eine weitere Messung mit oberflächenverstärkter Ramanspektroskopie durchgeführt.

4.3.1 *In situ*-Messungen mit konstantem Strom

Bei einer typischen Ladestrategie von Lithium-Ionen-Batterien wird mit einem konstanten Strom (CC) geladen. So wurde diese Messung für ein realitätsnahes Verhalten der Batterie mit dieser Lade- bzw. Entlademethode durchgeführt. Die Graphitelektrode wurde mit $\frac{C}{20}$ lithiiert. Das Strom- und Spannungsprofil ist in Abbildung 4.8 dargestellt. Beim Erreichen einer Spannung von 0,02 V wurde diese für 5 h gehalten. Darauf folgte die Delithiierung mit $\frac{C}{10}$ bis 1 V und dann bis zu einer Spannung von 1,5 V mit $1C$.

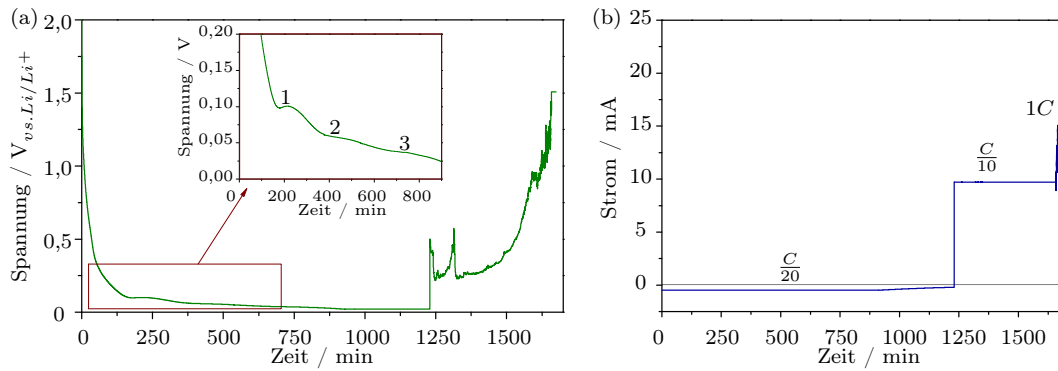


Abbildung 4.8: (a) Spannungsverlauf und (b) Stromverlauf während der *in situ*-Ramanmessungen mit vorgegebenem Strom.

In der Vergrößerung des Spannungsbereichs kleiner 0,2 V ist zu erkennen, dass die Spannung bei 0,1 V, 0,058 V und 0,03 V kurze Zeit konstant bleibt. Diese Plateaus zeigen, dass der Strom nicht für das weitere Absenken der Spannung zur Verfügung stand und deutet somit auf eine Reaktion in der Zelle hin. Die Spannungsbereiche der Plateaus sind im Vergleich zu Literaturwerten (200, 100 und 70 mV) etwas niedriger.

Die Abbildung 4.9 zeigt das Ramanspektrum, welches bei einer offenen Zellspannung von 3,1 V zu Beginn der Messung aufgezeichnet wurde. Deutlich sind die Peaks der Graphitbanden zu erkennen. Die D-Bande liegt bei einer Ramanverschiebung von

1347 cm^{-1} und die G-Bande bei 1583 cm^{-1} . Weiter ist die D'-Bande bei 2708 cm^{-1} zu erkennen. Die weiteren Peaks konnten dem Elektrolyten und dem Separator zugeordnet werden. Hier besitzen die Peaks von *EC* und *DEC* bei 1460 cm^{-1} , 1480 cm^{-1} , 2945 cm^{-1} und 3000 cm^{-1} eine hohe Intensität.

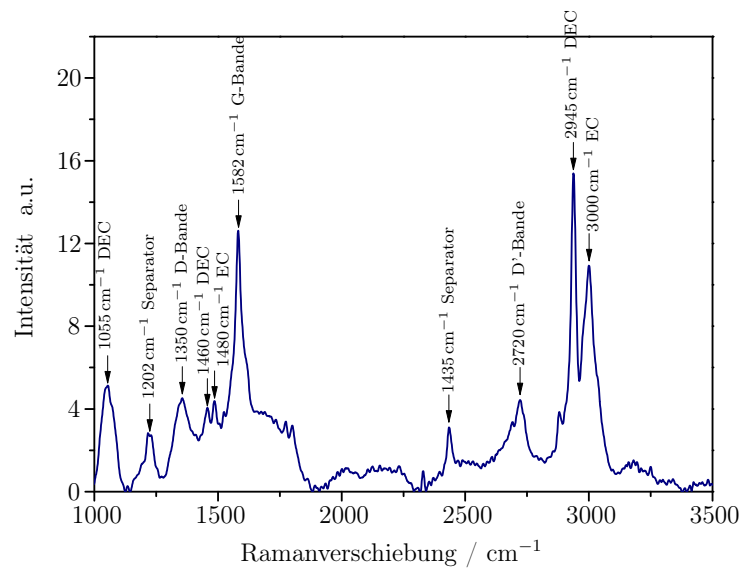


Abbildung 4.9: Ramanspektrum bei offener Zellspannung (3,1 V) der *in situ*-Zelle (CC).

In Abbildung 4.10 ist der Verlauf der Ramanspektren während der Lithiierung und Delithiierung dargestellt. Die graue Linie markiert die ursprüngliche Position der G-Bande bei 1582 cm^{-1} . Ab einer Spannung von 0,17 V beginnt die Verschiebung zu Peaks hin zu einer höheren Wellenzahl. Während des ersten Spannungsplateaus bei 0,17 V sinkt die Intensität und die G-Bande teilt sich zu zwei kleineren Peaks auf. Nach M. Inaba et al. [20] ist diese Veränderung ein Anzeichen für den Übergang der zufälligen Lithium Interkalation hin zum Beginn der Stufen-Interkalation (Stage IV hin zu Stage I). Bis zum Erreichen des zweiten Plateaus fällt die Intensität der beiden Peaks und es folgt der Übergang von Stage IV über Stage III hin zu Stage IIL. Das zweite Plateau bei 0,058 V wird dann dem Übergang von Stage

IIL zu Stage II zugeschrieben [20]. Hier ist eine Auflösung der beiden Peaks hin zu einem breiten Peak in den Ramanspektren zu beobachten. Da weder ein vollständiges Verschwinden der G-Bande noch das Erscheinen eines neuen Peaks bei 1500 cm^{-1} , ist davon auszugehen, dass für das Erreichen von Stage I, wie es M. Inaba et al. [20] beschreibt, nicht weit genug entladen worden ist.

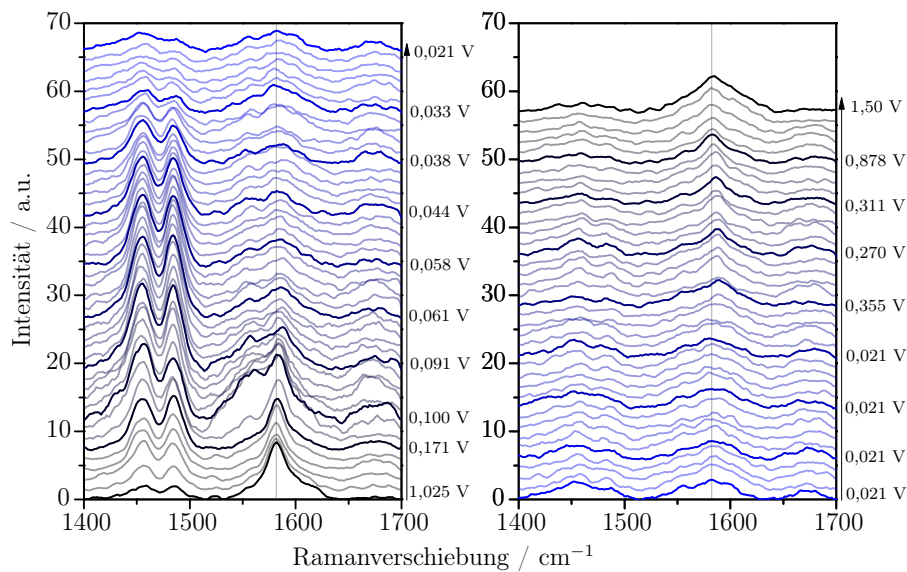


Abbildung 4.10: Veränderungen im Ramanspektrum bei der ersten Lithiierung und Delithiierung (CC). Die graue Linie markiert die ursprüngliche Position der G-Bande bei 1582 cm^{-1} .

Bei der nachfolgenden Delithiierung der Graphitelektrode ist ein rückläufiges Verhalten der G-Bande zu erkennen und zeigt die Reversibilität der Interkalation der Lithium-Ionen.

In Abbildung 4.10 steigt die Intensität, der beiden Peaks bei 1483 cm^{-1} (EC) und 1455 cm^{-1} (DEC), ab einer Spannung von $0,3\text{ V}$ an und fällt daraufhin wieder ab. Die betroffenen Spektren besaßen ein hohes Untergrundsignal vor der Korrektur. Somit ist davon auszugehen, dass diese Intensitätsschwankungen durch einen Unterschied

in der Subtraktion der Basislinie entstehen oder durch eine Veränderung im Fokus hervorgerufen werden. Dies beeinflusst allerdings nicht das Verhalten der G-Bande, da in diesem Fall bei der Delithiierung ein rückläufiges Verhalten zu erkennen ist.

4.3.2 *In situ*-Messung mit konstanter Spannungsänderung

Für eine bessere Bestimmung der Geschwindigkeit mit welcher die Spannungsbereiche von Interesse durchlaufen werden, wurde eine weitere Messung mit vorgegebener Spannungsänderung (CV) durchgeführt. Diese Methode hat zudem den Vorteil, dass mit Hilfe eines Strom-Spannungsdiagramms Aussagen darüber getroffen werden können, in welchen Spannungsbereichen zusätzliche Reaktionen in der Zelle ablaufen. Die offene Zellspannung der Zelle betrug zu Beginn der Messung 3,1 V. Zuerst wurde die Zelle auf eine Spannung von 1,5 V mit einer Geschwindigkeit von 50 mV s^{-1} entladen. Zwischen 1,5 V bis 0,3 V wurde die Geschwindigkeit auf 5 mV s^{-1} verringert, da hier die Zersetzung des Elektrolyten und die Bildung der SEI beginnt. Um die einzelnen Stufen der Interkalation der Lithium-Ionen in die Graphitelektrode besser verfolgen zu können, wurde darauffolgend (0,3 V bis 0,02 V) die Geschwindigkeit weiter auf $0,5 \text{ mV s}^{-1}$ verringert [19, 20]. Die Spannung wurde daraufhin für 20 min gehalten und dann die Zelle in umgekehrter Reihenfolge wieder geladen. Das Lade- und Entladeprofil ist in der folgenden Abbildung 4.11 dargestellt. Die Kennlinien wurden hierbei in zwei Bereiche unterteilt. In Bereich I ist der Strom kleiner null und es wird somit die Elektrode lithiiert, während in Bereich II mit einem Strom größer null die Elektrode wieder delithiiert wird. Dies ist in diesem Fall nicht gleichzusetzen mit fallender und steigender Spannung. Das Strom-Spannungsdiagramm zeigt, dass in einem Spannungsbereich ab 0,55 V mehr Strom benötigt wird um die auferlegte Spannungsänderung durchzuführen. Dies ist ein Anzeichen auf Nebenreaktionen oder die Zersetzung des Elektrolyten in diesem Spannungsbereich.

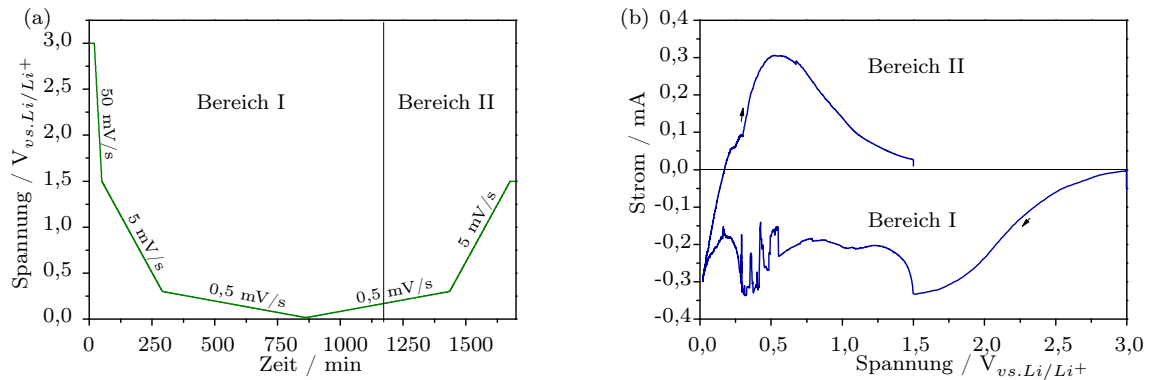


Abbildung 4.11: (a) Spannungsverlauf und (b) Stromverlauf während der *in situ*-Ramanmessungen mit vorgegebener Spannungsänderung.

In Abbildung 4.12 ist das erste Spektrum bei 3 V dargestellt. Es sind die gleichen Peaks wie bei der vorangegangenen *in situ*-Messung (CC) zu erkennen. Allerdings variiert die Intensität der einzelnen Peaks zueinander. Während die Peaks, welche der Graphitelektrode zugeordnet wurden eine ähnliche Intensität aufweisen, besitzen die Peaks des Elektrolyten deutlich weniger Intensität. Dies zeigt, dass bei dieser Messung weniger Elektrolyt zwischen Anregung und der Elektrode vorhanden war. Gründe dafür können die ungleichmäßige Verteilung des Elektrolyten im Zellgehäuse und die nicht exakt gleiche Positionierung des Lasers auf der Graphitelektrode sein.

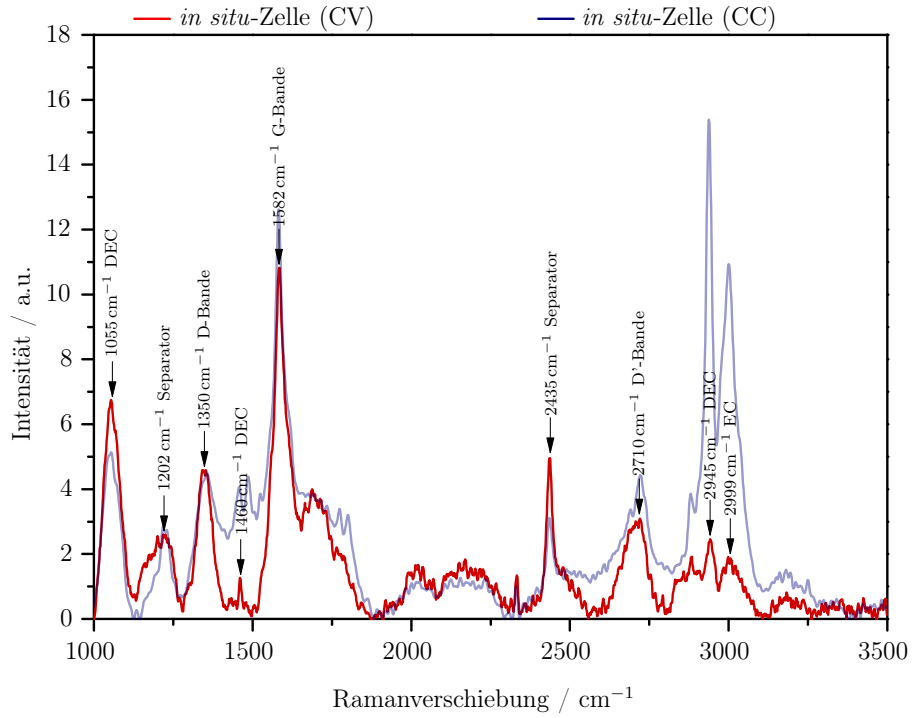


Abbildung 4.12: Ramanspektrum bei offener Zellspannung (3,1 V) der *in situ*-Zelle (CV).

Während der Lithiierung ist eine Verschiebung der G-Bande zu erkennen. Während sich die G-Bande bis 0,1 V konstant im Bereich von 1583 cm^{-1} hält, verschiebt sie sich beim weiteren Absenken der Spannung auf 1588 cm^{-1} . Dies ist ein Anzeichen darauf, dass sich die Lithium-Ionen bis zu 0,1 V zufällig zwischen den Graphitschichten einlagern. Danach verschiebt sich die G-Bande hin zu einer höheren Wellenzahl und die Intensität des Peaks sinkt. Diese Verschiebung tritt nach C. Sole et al. [19] durch eine Verstärkung der C-C Bindungskräfte auf. Zusätzlich bildet sich aber auch ein neuer Peak bei einer Ramanverschiebung von 1558 cm^{-1} . Die Intensitäten der beiden Peaks nähern sich immer mehr einander an. Nach M. Inaba et al. [20] zeigt dies das Einlagern der Lithium-Ionen von Stage 4 über Stage 3 bis hin zu Stage 2. Beim nachfolgenden Erhöhen der Spannung kommt es ab 0,08 V wieder zur Rückbildung und der Intensitätsunterschied wird wieder größer. Ab einer Spannung von

0,25 V hat sich der Peak bei 1558 cm^{-1} wieder zurückgebildet und ab 0,25 V ist die G-Bande wieder in ihrer ursprünglichen Position.

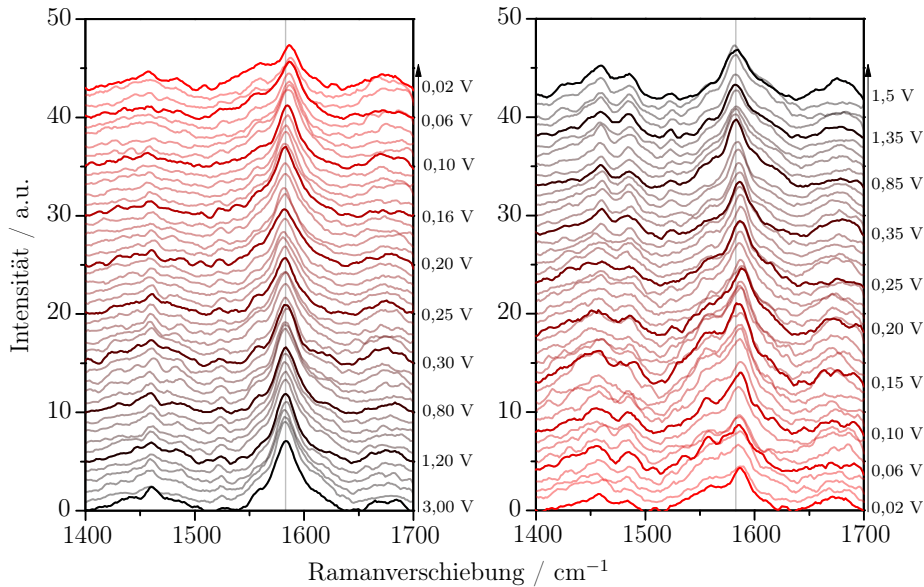


Abbildung 4.13: Veränderungen im Ramanspektrum bei der ersten Lithiierung und Delithiierung (CV). Die graue Linie markiert die ursprüngliche Position der G-Bande bei 1583 cm^{-1} .

4.3.3 Oberflächenverstärkte *in situ*-Messung

Für eine genauere Untersuchungen der Änderungen in der Graphitstruktur, der Zersetzung des Elektrolyten und dessen SEI-Bildung an der Elektrodenoberfläche, wurde eine weitere *in situ*-Messung mit oberflächenverstärkter Ramanspektroskopie durchgeführt. Hierbei wurde Silber-Nanopulver auf die Graphitelektrode aufgetragen und in der Zelle verbaut. Für die Lithiierung wurde ein konstanter Strom von $\frac{C}{20}$ verwendet. Die Abbildung 4.14 zeigt den Spannungsverlauf der Zelle während der Lithiierung. Im Vergleich zur ersten Messung wurde die Ladeschlussspannung deutlich früher erreicht und somit auch eine geringere Kapazität entnommen. Wei-

ter sind die Plateaus bei anderen Spannungswerten (1,2 V, 0,6 V und 0,021 V) zu beobachten.

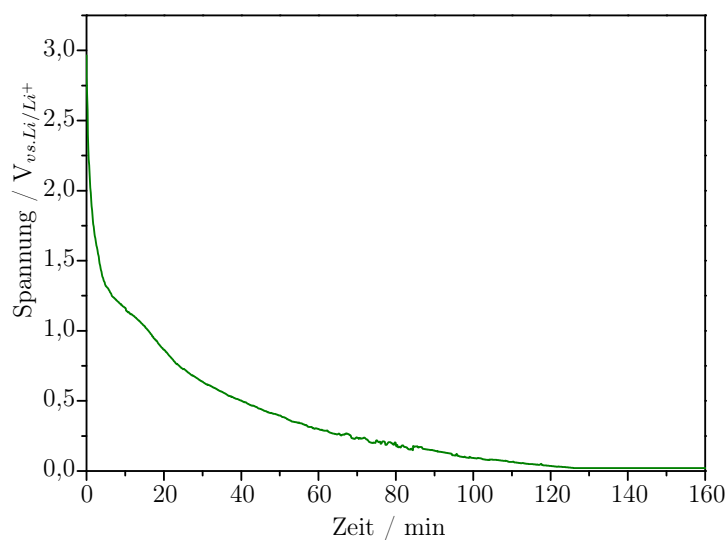


Abbildung 4.14: Spannungsverlauf während der *in situ*-Ramanmessungen mit Oberflächenverstärkung.

Die erste Messung der Elektrodenoberfläche bei offener Zellspannung zeigt das Spektrum wie es aus den Vormessungen von reinem Silber-Nanopulver bekannt ist. Es werden folglich alle Banden der Elektrode und dem Elektrolyten von dem organischen Oberflächenstabilisator des Silber Nanopulvers überlagert. Die *in situ*-Messungen in der Abbildung 4.15 zeigen, dass es auch während der Lithierung keine Änderungen im Spektrum gibt. Es konnten somit auf diese Weise keine Änderungen der Graphitelektroden nachverfolgt oder Zersetzungsprodukte des Elektrolyten nachgewiesen werden.

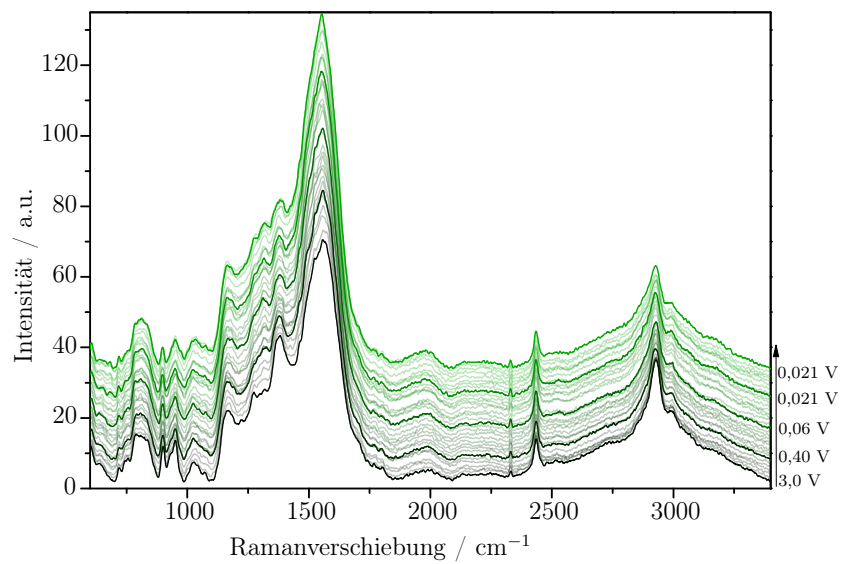


Abbildung 4.15: *Veränderungen im Ramanspektrum bei der ersten Lithiierung und Delithiierung (SERS).*

5 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine *in situ*-Batteriezelle für die Ramanspektroskopie entwickelt. In dem *in situ*-Zellgehäuse lassen sich in einer Glovebox unter Argonatmosphäre die elektrochemischen Bestandteile der Batteriezelle einfach zusammenfügen und gasdicht verschließen. Das Zellgehäuse sorgt dafür, dass die Batteriekomponenten nicht mit der Umgebungsluft in Kontakt kommen und durch die elektrische Kontaktierung von außen lässt sich die Batterie somit überall sicher betreiben. In dem Zellgehäuse können beliebige Elektrodenmaterialien und Elektrolyte verwendet werden. Es lassen sich die im Labor üblichen elektrochemischen Charakterisierungsmethoden durchführen und Batteriekomponenten zeigen ein typisches Verhalten. Das Zellgehäuse besitzt ein Fenster aus Quarzglas durch welches die Ramanmessung erfolgt. Hierfür wurde eine Messaufbau gebaut, in welchem die Zelle in einer aufrechten Position betrieben werden kann. Mit Hilfe eines Translations-tisches lässt sich die *in situ*-Zelle millimetergenau positionieren und der Laser des Ramanspektrometers auf die Elektrodenoberfläche fokussieren.

Mit der *in situ*-Ramanzelle wurden zwei Messungen mit einer Graphitelektrode durchgeführt. Bei der ersten Messung wurde die Zelle mit einem konstanten Strom lithiiert. Hier konnten die Veränderungen der G-Bande bei der Einlagerung der Lithium-Ionen nachverfolgt werden. Für die zweite Messung wurde die Lithiierung mit einer konstanten Spannungsänderung im oberen Spannungsbereich durchgeführt, um den Bereich in dem die Zersetzung des Elektrolyten stattfindet

besser aufzulösen. Jedoch waren die Intensitäten des Elektrolyten nicht groß genug um eventuelle Veränderungen beobachten zu können. Für eine eventuelle Verstärkung der Zersetzungsprodukte des Elektrolyten wurde eine weitere Messung mit oberflächenverstärkter Ramanspektroskopie durchgeführt. Hierfür wurde Silber-Nanopulver verwendet, welches zu einer höheren Intensität führt und die elektrochemischen Komponenten bis hin zu niedriger Spannung nicht beeinflusst. Es konnten jedoch kaum Veränderungen im Spektrum während der Lithiierung beobachtet werden, da das Signal des organischen Oberflächenstabilisators (PVP) der Silber-Nanopartikel die Signale der Batteriekomponenten überlagert hat.

6 Fazit und Ausblick

Im Verlauf dieser Arbeit wurde ein universelles *in situ*-Zellgehäuse für die Raman-spektroskopie konstruiert, validiert und erste Messungen durchgeführt. Es wurde die Einlagerung der Lithium-Ionen in Graphitelektroden beobachtet. Für eine genauere Betrachtung der Zersetzung des Elektrolyten und der Bildung einer SEI während der ersten Lithiierung war die Intensität der Ramanstreuung der Elektrolytkomponenten zu gering. Hierfür wird eine Verstärkungsmechanismus benötigt.

Bei der ersten *in situ*-Messung mit oberflächenverstärkter Ramanspektroskopie wurden allerdings keine Veränderungen im Spektrum beobachtet. Hierfür könnte die Menge, die Art der Auftragung oder die Partikelgröße des Silber-Nanopulver verantwortlich sein. Eine Möglichkeit wäre beispielsweise die Silber-Nanopartikel bereits in das Elektrodenmaterial zu integrieren. Ferner waren Messungen von Interesse bei welcher verschiedene Mengen Nanopulver mit einem Sieb gleichmäßig aufgetragen werden, um die optimale Menge herauszufinden.

Neben der oberflächenverstärkten Ramanspektroskopie gibt es noch die Resonanz-Ramanspektroskopie, welche durch die Variierung der Wellenlänge der Anregung, zu einer Signalverstärkung führt. Ein Vorteil dieser Methode wäre, dass keine Materialien in die Batteriezelle eingebracht werden müssen, welche zu einem eventuellen Einfluss auf das elektrochemische Verhalten führen.

Durch die Flexibilität der einsetzbaren Batteriematerialien, können in dieser *in situ*-Zelle weiter Elektrodenmaterialien untersucht und eventuelle Veränderungen in der Oberflächenstruktur beobachtet werden.

Literaturverzeichnis

- [1] Deutscher Bundestag, *Gesetz für den Ausbau erneuerbarer Energien §1*. http://www.gesetze-im-internet.de/eeg_2014 (18.11.2015), 2014.
- [2] Z. Yang, J. Zhang, M. C. W. Kintner-Meyer, X. Lu, D. Choi, J. P. Lemmon, und J. Liu, *Electrochemical energy storage for green grid*. Chemical Reviews, 2011, Vol. 111, Nr. 5, S. 3577-3613.
- [3] Europäisches Parlament, *Verordnung (EU) Nr. 333/2014*. Amtsblatt der Europäischen Union, 2014.
- [4] O. Gröger, H. A. Gasteiger, und J.-P. Suchsland, *Review-Electromobility: Batteries or Fuel Cells?* Journal of The Electrochemical Society, 2015, Vol. 162, Nr. 14, S. 2605-2622.
- [5] Agora Energiewende, *Stromerzeugung aus regenerativen Energien*. <http://www.agora-energiewende.de/de/themen/-agothem-/Produkt/produkt/76/Agorameter> (16.03.2016), 2016.
- [6] Statista, *Weltweite Bestandsentwicklung von Elektroautos*. <http://de.statista.com/statistik/daten/studie/168350/umfrage/bestandsentwicklung-von-elektrofahrzeugen/> (17.03.2016), 2016.
- [7] P. Lanz und P. Novak, *Combined In Situ Raman and IR Microscopy at the Interface of a Single Graphite Particle with Ethylene Carbonate/Dimethyl Carbonate*. Journal of the Electrochemical Society, 2014, Vol. 161, Nr. 10, S. 1555-1563.
- [8] K. Ozawa, *Lithium-Ion Rechargeable Batteries*, K. Ozawa, Hrsg. Wiley-VCH Verlag (Weinheim), 2009, S. 336.

-
- [9] G.-A. Nazri und G. Pistoia, *Lithium Batteries Science and Technologie*. Springer (Berlin), 2003, S. 707.
- [10] W. Bessler und B. Horstmann, *Elektrochemische Energiespeicherung in Batterien*. Skript zu Vorlesung, 2011, S. 154.
- [11] D. Linden und T. B. Reddy, *Handbook Of Batteries*. McGraw-Hill Companies (New York), 2002, S. 1454.
- [12] P. Kurzweil, *Brennstoffzellentechnik*. Springer (Berlin), 2013, S. 248.
- [13] C. H. Hamann, A. Hamnett, und W. Vielstich, *Electrochemistry*. Wiley-VCH Verlag (Weinheim), 2007, S. 531.
- [14] N. Nitta, F. Wu, J. T. Lee, und G. Yushin, *Li-ion battery materials: present and future*. Materials Today, 2015, Vol. 18, Nr. 5, S. 252-264.
- [15] K. Xu, *Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries*. Chemical Reviews, 2004, Vol. 104, Nr. 10, S. 4303-4417.
- [16] M. Winter, J. O. Besenhard, M. E. Spahr, und P. Novák, *Insertion Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries*. Advanced Materials, 1998, Vol. 10, Nr. 10, S. 725-763.
- [17] A. Yacoby, *Graphene: Tri and tri again*. Nature Publishing Group., 2011, Vol. 7, Nr. 12, S. 925-926.
- [18] P. Einsiedel, *Entwicklung einer in situ-Zelle für Röntgenbeugungsexperimente bei erhöhten Temperaturen an Batterien*. Masterarbeit, 2015, S. 90.
- [19] C. Sole, L. Hardwick, und N. Drewett, *In situ Raman study of lithium-ion intercalation into microcrystalline graphite*. Royal Society of Chemistry, 2014, Vol. 172, Nr. 1, S. 223-237.
- [20] M. Inaba, H. Yoshida, und Z. Ogumi, *In Situ Raman Study on Electrochemical Li Intercalation into Graphite*. Journal of The Electrochemical Society, 1995, Vol. 142, Nr. 1, S. 20.

-
- [21] K. Xu, *Electrolytes and Interphases in Li-Ion Batteries and Beyond*. Chemical Reviews, 2014, Vol. 114, Nr. 23, S. 11503-11618.
- [22] M. Nie, D. Chalasani, D. P. Abraham, Y. Chen, A. Bose, und B. L. Lucht, *Lithium ion battery graphite solid electrolyte interphase revealed by microscopy and spectroscopy*. Journal of Physical Chemistry C, 2013, Vol. 117, Nr. 3, S. 1257-1267.
- [23] M. Steinhauer, *Untersuchung von Anoden/Elektrolyt Grenzflächen (SEI) zur Verbesserung der Zyklenstabilität und Sicherheit von Lithium-Ionen Batterien*. Doktorarbeit, 2016.
- [24] Physikalische Chemie V Universität Marburg, *RAMAN-Spektroskopie*. Praktikumsversuch, 2009.
- [25] R. Baddour-hadjean und J.-P. Pereira-Ramos, *Raman Microspectrometry Applied to the Study of Electrode Materials for Lithium Batteries*. Chemical Review, 2010, Vol. 110, Nr. 1, S. 1278-1319.
- [26] A. Fellmeth, *Guide to Latin in International Law*. Oxford University Press, 2009, S. 328.
- [27] K. Kneipp, M. Moskovits, und H. Kneipp, *Surface-Enhanced Raman Scattering*. Springer (Berlin), 2006, S. 465.
- [28] U. K. Sur, *Surface-enhanced Raman spectroscopy*. Resonance, 2010, Vol. 15, Nr. 1, S. 154-164.
- [29] L. Guerrini und D. Graham, *Molecularly-mediated assemblies of plasmonic nanoparticles for Surface-Enhanced Raman Spectroscopy applications*. Chem. Soc. Rev., 2012, Vol. 41, Nr. 21, S. 7085-7107.
- [30] E. L. Ru und P. Etchegoin, *Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy: and related plasmonic effects*. Elsevier, 2008, Nr. 1, S. 688.
- [31] A. Schwitalla, T. Spintig, I. Kallage, und R. Wagner, *Polyetheretherketon (PEEK) ein vielversprechender Werkstoff für die Zukunft*. Umwelt-Medizin-Gesellschaft, 2014, S. 255-261.

-
- [32] Customcells, *High Energy Graphite*. Produktbeschreibung, 2016.
- [33] Celgard, *Celgard 2320*. Produktbeschreibung, 2016.
- [34] S. Hy, Y.-H. Chen, J.-y. Liu, J. Rick, und B.-J. Hwang, *In situ surface enhanced Raman spectroscopic studies of solid electrolyte interphase formation in lithium ion battery electrodes*. Journal of Power Sources, 2014, Vol. 256, Nr. 1, S. 324-328.
- [35] M. Yoshio, R. J. Brodd, und A. Kozawa, *Lithium-Ion Batteries*. Springer (Berlin), 2009, S. 460.
- [36] HORIBA, *Labram Ramanspektrometer*. Produktbeschreibung, 2006.
- [37] G. Taillades, N. Benjelloun, J. Sarradin, und M. Ribes, *Metal-based very thin film anodes for lithium ion microbatteries*. Solid State Ionics, 2002, Vol. 152-153, Nr. 1, S. 119-124.
- [38] Y. J. Lee, Y. Lee, D. Oh, T. Chen, G. Ceder, und A. M. Belcher, *Biologically Activated Noble Metal Alloys at the Nanoscale: For Lithium Ion Battery Anodes*. Nano Letters, 2010, Vol. 10, Nr. 7, S. 2433-2440.
- [39] P. Verma, P. Maire, und P. Novák, *A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries*. Electrochimica Acta, 2010, Vol. 55, Nr. 22, S. 6332-6341.
- [40] M. Luo, Y. Hong, W. Yao, C. Huang, Q. Xu, und Q. Wu, *Facile removal of polyvinylpyrrolidone (PVP) adsorbates from Pt alloy nanoparticles*, 2015, Vol. 3, Nr. 6, S. 2770-2775.

Abbildungsverzeichnis

| | | |
|------|---|----|
| 1.1 | Stromerzeugung aus regenerativen Energien | 2 |
| 1.2 | Weltweite Bestandsentwicklung von Elektroautos | 2 |
| 2.1 | Stom-Spannungskennlie mit Darstellung der Überspannungen | 8 |
| 2.2 | Abhängigkeit der Überspannungen von der Stromstärke | 9 |
| 2.3 | Schematische Darstellung einer Lithium-Ionen-Zelle | 11 |
| 2.4 | Vergleich von Interklataions- und Konversionselektroden | 12 |
| 2.5 | Kristallstrukturen von Kathoden-Interkalationsmaterialien | 13 |
| 2.6 | Verschiebung der Graphitschichten | 14 |
| 2.7 | Einlagerungsmechanismus von Lithium-Ionen in Graphit | 15 |
| 2.8 | Entstehung der SEI | 17 |
| 2.9 | Einfluss der SEI auf die Zyklenstabilität | 18 |
| 2.10 | Zyklovoltammetrie | 19 |
| 2.11 | Der Raman-Effekt | 20 |
| 2.12 | Oberflächenverstärkte Ramanspektroskopie | 23 |
| 3.1 | Konstruktionszeichnung und Abbildung des Zellgehäuse | 26 |
| 3.2 | Arbeitsschritte beim Bau der <i>in situ</i> -Ramanzelle | 28 |
| 3.3 | Kontaktierung der <i>in situ</i> -Zelle | 28 |
| 3.4 | Schematischer Aufbau einer Batteriezelle | 29 |
| 3.5 | <i>LabRAM HR</i> Ramanspektrometer der Firma Horiba® | 31 |
| 3.6 | Messaufbau am Ramanspektrometer | 32 |
| 3.7 | Zyklovoltammogram zum Vergleich der Metallpulver | 33 |
| 3.8 | Ramanmessung zum Vergleich der Metallpulver | 34 |
| 4.1 | Abbildung von Quarzglasküvette und Stahlbehälter | 36 |
| 4.2 | <i>Ex situ</i> -Ramanmessungen Elektrolytkomponenten | 37 |

| | | |
|------|--|----|
| 4.3 | <i>Ex situ</i> -Ramanmessungen von Li_2CO_3 | 37 |
| 4.4 | <i>Ex situ</i> -Ramanmessungen des Separators | 38 |
| 4.5 | <i>Ex situ</i> -Ramanmessungen der Graphitanode mit und ohne Ag-Nanopulver | 39 |
| 4.6 | Vergleich von Ramanmessung und DFT-Simulation am Beispiel von DEC | 40 |
| 4.7 | Vergleich der Entladekennlinien | 43 |
| 4.8 | Spannungs- und Stromverlauf während der <i>in situ</i> -Messung (CC) . . | 45 |
| 4.9 | Ramanspektrum bei offener Zellspannung der <i>in situ</i> -Zelle (CC) . . . | 46 |
| 4.10 | Veränderung im Ramanspektrum bei Lithiierung und Delithiierung (CC) | 47 |
| 4.11 | Spannungs- und Stromverlauf während der <i>in situ</i> -Messung (CV) . . | 49 |
| 4.12 | Ramanspektrum bei offener Zellspannung der <i>in situ</i> -Zelle (CV) . . . | 50 |
| 4.13 | Veränderung im Ramanspektrum bei Lithiierung und Delithiierung (CV) | 51 |
| 4.14 | Spannungsverlauf während der <i>in situ</i> -Messung (SERS) | 52 |
| 4.15 | Veränderung im Ramanspektrum bei Lithiierung und Delithiierung (SERS) | 53 |

Tabellenverzeichnis

| | | |
|-----|---|----|
| 2.1 | Standard-Potentiale der Reaktionen an den Elektroden bei 25 °C [11]. | 6 |
| 3.1 | Eigenschaften des verwendeten Separators Celgard® 2320 [33]. | 30 |
| 4.1 | Zuordnung der Ramanverschiebung aus Messung, Literatur und DFT zur jeweiligen Schwingung der Moleküle (322 cm ⁻¹ bis 1092 cm ⁻¹). . . | 41 |
| 4.2 | Zuordnung der Ramanverschiebung aus Messung, Literatur und DFT zur jeweiligen Schwingung der Moleküle (1119 cm ⁻¹ bis 3044 cm ⁻¹). . | 42 |

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei Miriam Steinhauer für die hervorragende Betreuung dieser Arbeit und für die zahlreichen guten Ratschläge bedanken. Weiter möchte ich mich bei Prof Dr. K. Andreas Friedrich und Dr. Norbert Wagner für die Möglichkeit bedanken diese Arbeit am DLR verfassen zu können. Vielen Dank der gesamten Batteriegruppen für die Hilfe und die unterhaltsamen Mittagspausen, insbesondere Werner Seybold für die Unterstützung bei der technischen Umsetzung.

Ferner möchte ich Luise Raab für die mentale Unterstützung und meinen Eltern, Barbara Itschert-Warth und Bernd Warth, für die weitreichende Unterstützung während meines gesamten Studiums danken.

Selbständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe, alle Ausführungen, die anderen Schriften wörtlich oder sinngemäß entnommen wurden, kenntlich gemacht sind, die Arbeit in gleicher oder ähnlicher Fassung noch nicht Bestandteil einer Studien- oder Prüfungsleistung war, dass die Arbeit weder vollständig noch in Teilen bereits veröffentlicht wurde und das elektronische Exemplar mit den anderen (ausgedruckten) Exemplaren übereinstimmt.

Stuttgart, den 25. April 2016

